



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THALITA SANTOS BISPO

**Interações entre Nanocristais Semicondutores de CdTe e
Complexos Polipiridínicos de Rutênio (II)**

***Interactions between CdTe Semiconductor Nanocrystal and Ru-
polypyridine Complexes***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THALITA SANTOS BISPO

**Interações entre Nanocristais Semicondutores de CdTe e
Complexos Polipiridínicos de Rutênio (II)**

Exame de Dissertação de Mestrado
apresentado ao Programa de Pós-
Graduação em Química, da
Universidade Federal de Sergipe, para
a obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Iara de Fátima Gimenez

Coorientadora: Prof.^a Dra. Eliana Midori Sussuchi

***Interactions between CdTe Semiconductor Nanocrystal and Ru-
polypyridine Complexes***

*Master dissertation presented to the
Graduate Program in Chemistry of the
Federal University of Sergipe to obtain
MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

B621i Bispo, Thalita Santos
Interações entre nanocristais semicondutores de CdTe e complexos polipiridínicos de rutênio (II) / Thalita Santos Bispo ; orientador Iara de Fátima Gimenez. - São Cristóvão, 2016.
98 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Semicondutores. 2. Compostos de telúrio. 3. Compostos de rutênio. 4. Nanocompósitos (Materiais). 5. Eletrostática. 6. Cristais líquidos. I. Gimenez, Iara de Fátima, Orient. II. Título.

CDU 544.228



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Thalita Santos Bispo apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Sergipe em 13/05/2016.

Fátima Gimenez

Prof.^a Dr.^a Fátima de Fatima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Nivan Bezerra da Costa Junior

Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Junior
Departamento de Química – UFS

Michelle Cardinale S.S. Macedo

Prof.^a Dr.^a Michelle Cardinale Souza Silva Macedo
Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais – UFS

Eliana Midori Sussuchi

Prof.^a Dr.^a Eliana Midori Sussuchi
Departamento de Química - UFS

*Dedico este trabalho aos pilares da
minha vida: meus pais Roque e Maria,
e meu eterno namorado Jonas.*

“Comece pelo começo, siga até chegar ao fim e então, pare.”

(Lewis Carrol)

À Prof.^a Dra. Iara de Fátima Gimenez pela orientação, paciência e conhecimentos transmitidos. Do mesmo modo, à Prof.^a Dra. Eliana Midori Sussuchi, por todo apoio, pelo esforço empenhado e por ter aceitado esta responsabilidade. Estes fatores foram de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior e à Profa. Dra. Valéria Priscila de Barros pela contribuição através da banca de qualificação. Em extensão à Profa. Dra. Michelle Cardinale Souza Silva Macedo pelas correções e contribuição na banca da defesa do Mestrado.

Ao Prof. Dr. Severino Alves Júnior, ao Departamento de Química Fundamental da UFPE e ao doutorando Leonis Lourenço da Luz pelas medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Dr. Anderson Barison, ao Departamento de Química da UFPR, e ao doutorando, e grande amigo, Alan Diego Santos pelas medidas de RMN.

Ao Prof. Dr. Luis Eduardo pela disponibilidade do Fluorímetro.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Cestari, Prof.^a Dra. Zaine Teixeira e Prof. Dr. Ricardo Freire pelo aprendizado durante as disciplinas.

Aos colegas e amigos que fizeram parte desta trajetória: Genelane Cruz, Cecília Silva, Mônica Cardoso, Renan Lira, Genilma Mendonça, Cristiane Nascimento, José Carlos, Ivory Marcos e Wandson Almeida.

Aos amigos e companheiros de laboratório: Charlene Matos, Hélio Oliveira, Luan Phillipe, George Pereira e Tiago Barros, por cada segundo dedicado, pelo apoio nos experimentos, nos estudos e discussões. Vocês foram base primordial para a realização deste objetivo!

A Universidade Federal de Sergipe – UFS, principalmente ao Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química, e ao secretário Helder Rodrigues pela presteza no atendimento das solicitações. Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia e ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Aplicação de Materiais.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço!

Neste trabalho utilizou-se complexos polipiridínicos de Ru(II) como molécula redox ativa no estudo da interação com a superfície dos *quantum dots* (QDs). A síntese dos *quantum dots* de Telureto de Cádmio (CdTe) passivados com o estabilizante orgânico MPA (ácido mercaptopropiônico), e com a mistura de estabilizantes MPA e CYS (*L* – Cisteína) foi realizada em solução aquosa, via hidrotermal, e os parâmetros de síntese, como pH e relação Cd/Te/estabilizantes fixados conforme a literatura. A dispersão coloidal foi caracterizada por espectroscopia de absorção no UV Visível, no infravermelho e de emissão. Os espectros de absorção se apresentaram largos com apenas uma banda, e de emissão com máximo em 612 e 598 nm, para CdTe-MPA e CdTe-MPA/CYS (nomeado neste trabalho como CdTe-CYS), respectivamente (indicando confinamento quântico). Os diâmetros das partículas foram calculados usando-se uma fórmula empírica cúbica, a partir do comprimento de onda máximo de absorção. A voltametria cíclica mostrou a presença de picos anódicos e catódicos correspondentes a processos redox dos QDs de CdTe. Os *band gaps* eletroquímicos foram estimados pelos valores dos *onsets* e dos picos de oxidação e redução e encontrados correspondência com os *band gaps* ópticos estimados a partir dos espectros de absorção e emissão. Os complexos polipiridínicos de rutênio (II), [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ e [Ru(Me-bpy)₃](PF₆)₂ (nomeados neste trabalho como Ru-1 e Ru-2, respectivamente), foram sintetizados através do método de síntese hidrotermal por 72 h a 170 °C. O sólido obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção no UV Visível e principais transições eletrônicas envolvidas nos complexos polipiridínicos foram observadas, a espectroscopia de fluorescência exibiu a banda atribuída a desativação radiativa do estado excitado de menor energia (³TCML). Na voltametria cíclica foi observado um par redox do complexo atribuído ao centro metálico Ru(II)/(III). A possibilidade de interação entre os *quantum dots* de CdTe e os complexos foi avaliada por medidas eletroquímicas. Voltamogramas de pulso diferencial anódico mostraram que os potenciais redox dos QDs são modificados devido a presença dos complexos polipiridínicos de Ru(II) na superfície dos QDs. Os picos de oxidação dos QDs foram deslocados para potenciais mais positivos enquanto o pico redox dos complexos deslocou para potenciais menos positivos, indicando que o sistema exibiu características de um conjugado nanocristal-molecular.

Palavras-chave: *Quantum dots, complexos polipiridínicos, interação eletrostática.*

In this work Ru(II) polypyridine complexes were used as redox active molecules to study interactions with quantum dots (QDs) surface. The synthesis of cadmium telluride (CdTe) quantum dots passivated with the organic stabilizer mercaptopropionic acid (MPA) and with stabilizer mixture of MPA and L-cysteine (CYS) was carried out in aqueous solution via hydrothermal heating, and the synthesis parameters such as pH and Cd/Te/stabilizer ratio were fixed according to the literature. The colloidal dispersion was characterized by UV visible absorption spectroscopy, as well as infrared and photoluminescence. Absorption spectra were broad with a single band and the emission showed band maxima at 612 nm and 598 nm for CdTe-MPA and CdTe-MPA/CYS (labelled in this work as CdTe-CYS) respectively (indicating quantum confinement). Particle diameters were calculated using a cubic empirical formula based on the maximum absorption wavelength. Cyclic voltammetry showed the presence of anodic and cathodic peaks corresponding to redox processes of CdTe QDs. Electrochemical band gaps were estimated from the onset values of oxidation and reduction peaks, finding a correspondence with the optical band gaps estimated from absorption and emission spectra. Polypyridine ruthenium(II) complexes [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ and [Ru(Me-bpy)₃](PF₆)₂ (labelled in this work as Ru-1 and Ru-2, respectively) were synthesized via hydrothermal method for 72 h at 170°C. The solids obtained were characterized by UV visible spectroscopy and the main transitions involved in the polypyridine complexes were observed. Fluorescence spectroscopy exhibited a band assigned to the radiative deactivation of the lowest energy excited state (³MLTC). A redox pair of the complex was observed in the cyclic voltammograms, assigned to Ru²⁺/Ru³⁺ metal center. The possibility of interactions between the quantum dots and the complexes was evaluated by electrochemical measurements. Anodic differential pulse voltammograms showed that the redox potentials of QDs were modified due to the presence of the Ru(II) polypyridine complexes onto the QD's surfaces. Oxidation peak from QDs was shifted to more positive values while the complexes's redox peaks shifted to less positive values, indicating that the system shows characteristics of a nanocrystal molecular conjugated.

Keywords: *Quantum dots, polypyridine complexes, electrostatic interaction.*

Figura 1: Representação esquemática da evolução do tamanho dos NCs de CdSe (2 – 6 nm) e imagem dos QDs de CdSe em dispersão, sob excitação com lâmpada UV. Imagem reproduzida de DONEGA, C. M.; Nanoparticles, 2014 [27].	3
Figura 2: Evolução dos níveis de energia a partir de uma molécula hipotética diatômica (extrema esquerda) para um semicondutor bulk (extrema direita). E_{gnc} e E_{g0} indica o band gap para o nanocrystal e o bulk, respectivamente. (BC = Banda de Condução, BV = Banda de Valência). Imagem reproduzida de DONEGA, C. M.; Nanoparticles, 2014 [27].	4
Figura 3: Representações de diferentes semicondutores obtidos com diferentes tipos de confinamento quântico. (a) 0-D, (b) 1-D, (c) 2-D, e (d) 3-D. Imagem reproduzida de SCHMID, G.; Nanoparticles: From Theory to Application, 2004 [26].	7
Figura 4: Espectro de emissão dos QDs CdSe/ZnS ($\lambda_{exc} = 350$ nm) Imagem reproduzida de FRASCO, M.; Sensors, 2009 [25].	8
Figura 5: Ilustração esquemática da recombinação do éxciton nos semicondutores. Processo 1. Recombinação radiativa, Processo 2 e Processo 3. Recombinação radiativa assistida por defeitos. Imagem reproduzida de DONEGA, C. M.; Nanoparticles, 2014 [27].	9
Figura 6: Ilustração de superfície química e possibilidades de conjugação aplicada para os quantum dots. Imagem reproduzida de CHANIOTAKIS, N.; Nanosensors for Chemical and Biological Applications, 2014 [36].	11
Figura 7: Representação esquemática dos processos de transferência de carga envolvendo nanopartículas semicondutoras: (a) Transferência de elétrons a partir do eletrodo para a partícula neutra; (b) extração do elétron a partir da partícula para o eletrodo metálico (injeção de buraco); (c) simultânea injeção de um elétron e um buraco em partículas sem interação. Imagem reproduzida de INAMDAR, S. N.; ChemPhysChem, 2008 [62].	14
Figura 8: Imagem representando as informações extraídas das técnicas ópticas (interior da nanopartícula) e técnicas eletroquímicas (superfície da nanopartícula).	16
Figura 9: Diagrama do orbital molecular simplificado para o complexo $Ru(bpy)_3^{2+}$ em simetria octaédrica.	22
Figura 10: Representação esquemática de algumas importantes propriedades do $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ em solução de acetronitrila, desaeada a 298 K. Os valores de potencias são referenciados para o SCE. Imagem extraída do BALZANI, 2006 [91].	23
Figura 11: Representação da interação do QDs CdTe com o estabilizante MPA (A) e com a mistura de estabilizantes MPA e CYS (B).	28
Figura 12: Fluxograma simplificando a síntese dos nanocristais de CdTe-Tiol.	29
Figura 13: Estrutura dos complexos $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e $[Ru(Me-bpy)_3]^{2+}$ sintetizados pelo método hidrotermal. (bpy = 2,2'-bipiridina e Me-bpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina).	30
Figura 14. Espectros de absorção e emissão de alíquotas de nanocristais (NCs), em solução aquosa de (a) CdTe-CYS e (b) CdTe-MPA retiradas no tempo de 90 min da síntese hidrotermal ($\lambda_{exc} = 400$ nm). O onset do espectro de absorção é utilizado para calcular o band gap do nanocrystal. Detalhe: Nanocristais de CdTe-MPA e CdTe-CYS à luz natural (direita) e excitada sob luz UV-365 nm (esquerda).	36

- Figura 15:** Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier. **(a)** MPA puro; **(b)** CdTe-MPA e **(c)** CdTe-CYS. _____ 40
- Figura 16:** **(a)** Voltamogramas Cíclicos dos nanocristais de CdTe-MPA e **(b)** CdTe-CYS, $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão $\text{pH} = 8,0$, a 20 mV s^{-1} , a temperatura ambiente. **(c)** Voltamograma de Pulso Diferencial anódico dos nanocristais de CdTe-MPA e **(d)** CdTe-CYS, $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão $\text{pH} = 8,0$, a 20 mV s^{-1} , a temperatura ambiente. E_{on} = Potencial do onset. _____ 42
- Figura 17:** Voltamogramas Cíclicos dos nanocristais **A** – CdTe-CYS e **B** – CdTe-MPA, $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão $\text{pH} = 8,0$, a 20 mV s^{-1} , a temperatura ambiente. **(a)** Ciclo fechado. **(b)** Primeira varredura na direção do potencial negativo ($0 \rightarrow -1,7 \text{ V}$). **(c)** Primeira Varredura na direção do potencial positivo ($0 \rightarrow +1,4 \text{ V}$). E_{oc} = Potencial do circuito aberto. _____ 45
- Figura 18:** Voltamogramas Cíclicos dos nanocristais **A** CdTe-CYS e **B** CdTe-MPA, $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão $\text{pH} 8,0$, a temperatura ambiente, em diferentes velocidades, **(a)** 20, **(b)** 50, **(c)** 100, **(d)** 200, **(e)** 300 mV s^{-1} . Gráfico dos valores das correntes de A_2 e C_1 versus a raiz quadrada da velocidade também são mostrados. _____ 46
- Figura 19:** Espectro de infravermelho do complexo **(a)** do ligante 2,2'-bipiridina e o **(b)** complexo Ru-1, obtido a temperatura ambiente, em pastilha de KBr. _____ 48
- Figura 20:** Espectro de infravermelho do ligante **(a)** 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e do **(b)** complexo Ru-2, obtido a temperatura ambiente, em pastilha de KBr. _____ 48
- Figura 21:** Espectro eletrônico na região do UV-visível dos complexos **(a)** Ru-2 e **(b)** Ru-1, em acetonitrila. _____ 51
- Figura 22:** Espectro de RMN ^1H do complexo Ru-1 em acetona- d_6 . No topo, a expansão da região aromática _____ 52
- Figura 23:** Espectro de RMN ^1H do complexo Ru-2 em acetona- d_6 . No topo, a expansão da região aromática. _____ 53
- Figura 24:** Espectro de Emissão do complexo **(a)** Ru-1 e **(b)** Ru-2 ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução aquosa, com $\lambda_{\text{Exc}} = 400 \text{ nm}$. _____ 54
- Figura 25:** Voltamogramas cíclicos do complexo Ru-1 e Ru-2, $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, em acetonitrila + $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA, eletrodo de carbono vítreo. **A** Ru-1 a 20 mVs^{-1} , **B** Ru-1 em diferentes velocidades **(a)** 10, **(b)** 20, **(c)** 50, **(d)** 100, **(e)** 200, **(f)** 300 mVs^{-1} , **C** Ru-2 a 20 mVs^{-1} , **D** Ru-2 em diferentes velocidades **(a)** 10, **(b)** 20, **(c)** 50, **(d)** 100, **(e)** 200, **(f)** 300 mV s^{-1} . Gráfico dos valores das correntes de A_2 e C_1 versus a raiz quadrada da velocidade também são mostrados. _____ 56
- Figura 26:** Titulação espectroscópica da solução de Ru-1 com contínua adição do CdTe-MPA, em água deionizada, no intervalo de fração molar de 0 **(a)** a 1 **(k)**, com intervalos de 0,1. Em (A): espectros originais; em (B) espectros com ampliação da região dos ombros do CdTe, mostrando retas tangentes às inclinações antes e após o ombro. _____ 58
- Figura 27:** Gráfico de Job para o sistema CdTe-MPA e Ru-1. _____ 59
- Figura 28:** Voltamogramas cíclicos, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,00$, eletrodo de carbono vítreo **(a)** nanocristal de CdTe-MPA na concentração de $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração para o nanocristal foi fixada em $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do Ru-1 em: **(b)** $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, **(c)** $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. **Detalhe:** Complexo na concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. _____ 60

Figura 29: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,0$, eletrodo de carbono vítreo (a) nanocristal de CdTe-MPA na concentração de $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do nanocristal foi fixada em $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do complexo Ru-1 em: (b) $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (c) $100 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Detalhe: Complexo na concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. _____ 62

Figura 30: Pulso Diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,00$, e eletrodo de carbono vítreo (a) complexo Ru-1 na concentração de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração para o complexo foi fixada em $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do nanocristal de CdTe-MPA em (b) $0,065$, (c) $0,13$, (d) $0,20$, (e) $0,26$, (f) $0,33$, (g) $0,39$, (h) $0,46$, (i) $0,52$, (j) $0,59$, (k) $0,65$, (l) $0,72$ e (m) $0,78 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 02 – composição 01. _____ 63

Figura 31: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,00$, eletrodo de carbono vítreo (a) nanocristal de CdTe-MPA na concentração de $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração para o nanocristal foi fixada em $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do complexo Ru-2 em (b) $0,11$, (c) $0,22$, (d) $0,33$, (e) $0,44$, (f) $0,66$ e (g) $0,99 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme Tabela 2 – composição 02. _____ 64

Figura 32: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,00$, eletrodo de carbono vítreo (a) complexo Ru-2 na concentração de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração para o complexo foi fixada em $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do nanocristal de CdTe-MPA em (b) $0,065$, (c) $0,13$, (d) $0,20$, (e) $0,26$, (f) $0,33$, (g) $0,39$, (h) $0,46$, conforme mostrado na Tabela 02 – composição 03. _____ 65

Figura 33: Voltamograma de pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,0$, eletrodo de carbono vítreo (a) complexo Ru-2 na concentração de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do complexo Ru-2 foi fixada em $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração nanocristal de CdTe-CYS em: (b) $0,024$ (c) $0,047$ (d) $0,071$ (e) $0,094$ (f) $0,12$ (g) $0,14 \mu\text{mol L}^{-1}$, como mostrado na Tabela 3 – composição 04. _____ 66

Figura 34: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} 8,0$, eletrodo de carbono vítreo (a) nanocristal de CdTe-CYS na concentração de $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do nanocristal foi fixada em $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do complexo Ru-2 em: (b) $0,11$ (c) $0,22$ (d) $0,33$ (e) $0,44$ (f) $0,61$ (g) $0,77$ e (h) $0,94 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 3 – composição 05. _____ 67

Figura 35: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} 8,0$, eletrodo de carbono vítreo (a) nanocristal de CdTe-CYS na concentração de $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do nanocristal foi fixada em $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do complexo Ru-1 em (b) $0,2$ (c) $0,4$ (d) $0,6$ (e) $0,8$ (f) $1,0$ (g) $1,3$ (h) $1,7$ (i) $2,1 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 3 – composição 06. _____ 68

Figura 36: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} 8,0$, eletrodo de carbono vítreo (a) complexo Ru-1 na concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do complexo Ru-1 foi fixada em $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração nanocristal de CdTe-CYS em (b) $0,024$ (c) $0,047$ (d) $0,071$ (e) $0,094$ (f) $0,12$ (g) $0,14$ (h) $0,19$ (i) $0,24$ (j) $0,28$ (k) $0,38$ (l) $0,47$ (m) $0,56$ e (n) $0,66$, conforme mostrado na Tabela 03 – composição 07. _____ 69

Tabela 1: Reagentes utilizados neste trabalho, com o grau de pureza e as respectivas fontes comerciais.	26
Tabela 2: Informações do estudo da interação entre os complexos polipiridínicos de Ru(II) e os nanocristais semicondutores de CdTe-MPA.	32
Tabela 3: Informações do estudo da interação entre os complexos polipiridínicos de Ru(II) e os nanocristais semicondutores de CdTe-MPA/CYS.	33
Tabela 4: Valores dos diâmetros das partículas, comprimentos de absorção e de emissão, bem como largura a meia altura (FWHM) dos nanocristais no tempo, t, de 90 min e temperatura de T=100 °C.	38
Tabela 5: Valores calculados do coeficiente de absorção molar da concentração em relação ao tempo de síntese de 90 minutos.	39
Tabela 6: Dados relacionados aos potenciais de oxidação e redução, <i>band gap</i> óptico e eletroquímico dos nanocristais de CdTe.	44
Tabela 7: Atribuições das frequências de estiramento das bandas características dos ligantes bipyridínicos nos espectros de absorção na região do infravermelho (cm ⁻¹).	49
Tabela 8: <i>Dados espectroscópios para os complexos: [Ru(Me-bpy)₃](PF₆)₂ e [Ru(bpy)₃](PF₆)₂, em acetonitrila</i>	51
Tabela 9: Dados espectroscópicos (600 MHz, acetona-d ₆) para o complexo [Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂ .	53
Tabela 10: Dados espectroscópicos (600 MHz, acetona-d ₆) para o complexo [Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂ .	54
Tabela 11: <i>Valor de potencial de meia-onda para o complexo polipiridínico de Ru (II) em PTBA 0,1 mol L⁻¹ em acetonitrila.</i>	55

QDs – *Quantum Dots*.

MPA – Ácido Mercaptopropiônico.

CYS – L – Cisteína.

UV-Vis – ultravioleta (radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 190 a 400 nm) e visível (radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 400 a 780 nm)

³TCML – Transferência de Carga Metal Ligante.

E_g^{nc} = *Band gap* para o nanocristal.

E_g^0 = *Band gap* para o *bulk*.

BC = Banda de Condução.

BV = Banda de Valência.

λ_{exc} = Máximo de comprimento de excitação.

λ_{em} = Máximo de comprimento de emissão.

$\lambda_{m\acute{a}x}$ = Máximo de comprimento de absorção.

SCE = do inglês: *Saturated Calomel Electrode*. Eletrodo Saturado de Calomelano.

Bpy = 2,2'-bipiridina.

Me-bpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.

E_p = Potencial do pico

E_{on} = Potencial do *onset*.

E_{oc} = Potencial do circuito aberto.

RMN ¹H = Ressonância Magnética Nuclear de Próton.

RMN ¹³C = Ressonância Magnética Nuclear de Carbono.

PTBA = Perclorato de Tetrabutilamonio

FWHM = do inglês, *Full Width at Half Maximum*. Largura à meia altura.

PL = Fotoluminescência.

VC = Voltametria Cíclica.

CLOA = Combinação Linear de Orbitais Atômicos.

OAs = Orbitais Atômicos individuais.

OMs = Orbitais Moleculares.

e^- = elétron

h^+ = buraco.

a_B = Raio de Bohr do éxciton.

m_e^* = massa efetiva do elétron.

m_h^* = massa efetiva do buraco.

MET = Microscopia Eletrônica de Transmissão

<i>CAPÍTULO 1</i>	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Nanocristais Semicondutores	2
1.1.1 Síntese Coloidal dos Nanocristais Semicondutores	12
1.1.2 Propriedades Eletroquímica dos Nanocristais Semicondutores	14
1.1.3 Interação entre Nanocristais Semicondutores e Moléculas Redox-Ativas	17
2.1. Complexos polipiridínicos de Rutênio (II)	21
<i>CAPÍTULO 2</i>	25
2. OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo Geral	25
2.2 Objetivos Específicos	25
<i>CAPÍTULO 3</i>	26
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1 Reagentes utilizados	26
3.1.1 Solução tampão	26
3.2 Síntese dos Semicondutores nanocristalinos de CdTe	27
3.3 Síntese dos Complexos Polipiridínicos de Ru(II)	30
3.4 Interação dos Complexos Polipiridínicos de Ru(II) com QDs de CdTe	31
3.4.1 Estudos por Espectroscopia de Absorção no UV-Visível	31
3.4.2 Estudos por Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial Anódico	31
3.4 Equipamentos	34
3.4.1 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis):	34
3.4.2 Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL)	34
3.4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	34
3.4.4 Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial	34
3.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	35
<i>CAPÍTULO 4</i>	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 Caracterizações dos Nanocristais de CdTe	36
4.1.1 Caracterização Espectroscópica	36
4.1.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	40
4.1.3 Caracterização Eletroquímica dos Nanocristais de CdTe	41
4.2. Caracterização do Complexo Polipiridínico de Rutênio	47
4.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	47
4.2.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção no UV-visível	50
4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C)	52

4.2.4. Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL)	54
4.2.2. Caracterização por Voltametria Cíclica (VC)	55
4.3. Estudo da Interação dos Complexos Polipiridínicos de Ru(II) com Nanocristais Semicondutores de CdTe	57
4.3.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível.....	57
4.3.2 Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial Anódico	60
<i>CAPÍTULO 5</i>	70
5. CONCLUSÕES	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe um grande esforço entre os cientistas para explorar as possibilidades de fabricar e caracterizar materiais com dimensões cada vez menores. Isso se deve às novas propriedades obtidas quando as dimensões dos materiais atingem a escala nanométrica, como também a expectativa de uma série de aplicações que tornam os nanomateriais promissores.

A nanotecnologia está relacionada à fabricação e aplicação desses nanomateriais, e a compreensão fundamental das relações entre as propriedades físicas e as dimensões dos materiais. Por exemplo, em escala nanométrica o *band gap* dos semicondutores pode ser ajustado pela variação das dimensões do material, assim, apresentam propriedades físicas diferentes do *bulk* e, intermediárias entre os átomos (ou moléculas) e o referido *bulk*. Esses nanomateriais incluem, nanobastões, nanofios, filmes finos, *quantum dots*, etc.. [1]. Dentre estes, os *quantum dots* recebem destaque como grupo emergente de nanomateriais [2], pois estes nanomateriais são apresentados como uma poderosa ferramenta em numerosas aplicações, tais como: dispositivos eletroquímicos e luminescentes, células fotovoltaicas e aplicações biomédicas [3,4].

A síntese de nanocristais semicondutores, os *quantum dots*, forma nanoestruturas onde o núcleo é um cristal inorgânico que pode ser passivado por materiais orgânicos, devido a significativa fração de número de átomos ou íons na superfície. Estes passivantes atuam como surfactante dos *quantum dots*, e controlam o seu crescimento, como também previne a aglomeração e promove a compatibilidade com o meio [5].

Os *quantum dots* apresentam grandes coeficientes de absorção molar no UV-Visível, e uma intensa banda de emissão com estreito espectro, estas bandas podem ser posicionada desde o azul até o infravermelho próximo por ajuste da composição química e do tamanho das partículas [6].

Estas características dos *quantum dots*, juntamente com a alta estabilidade térmica, fotoquímica, e a possibilidade da funcionalização da superfície, torná-los

promissores na formação de conjugados nanocristais-moléculas. Neste sentido, as moléculas dos complexos polipiridínicos de Ru(II) devido a sua alta reversibilidade eletroquímica, forte emissão luminescente, estabilidade química e excelente solubilidade em uma variedade de solventes [7] constituem versáteis espécies na construção destes conjugados [8]. Os complexos polipiridínicos de Ru(II) têm atraído atenção na construção de sensores eletroquímicos [9], e os *quantum dots* quando devidamente funcionalizados são utilizados na detecção eletroquímica de analitos, tais como ibuprofeno [10], dopamina [11], íons Cu^{2+} [12], dentre outros [13]. A combinação destes dois sensores eletroquímicos pode ter efeito sinérgico e são promissores em aplicações eletroquímicas.

1.1 Nanocristais Semicondutores

Semicondutores nanocristalinos coloidais (NCs), também conhecidos como *quantum dots*, são partículas cristalinas com diâmetro na faixa de 1 a 10 nm, compreendendo de centenas a milhares de átomos. O núcleo inorgânico consiste de material semicondutor, sendo coberto por uma camada orgânica de moléculas de surfactantes. Suas propriedades físico-químicas podem ser alteradas modificando-se o tamanho dos nanocristais, devido ao efeito do confinamento quântico [14–16].

Esses materiais, com dimensão nanométrica, apresentam características estruturais que estão entre os átomos e o material *bulk*, propriedades físicas como o ponto de fusão são afetadas em relação ao *bulk*, como também os espectros de absorção e de emissão sofrem variação. Por exemplo, o *band gap* de um semicondutor II-VI (CdS) pode sofrer variação com o ajuste do tamanho do nanocristal para valores maiores que o do *bulk* (2,4 eV), como o nanocristal de CdS (1,5 nm) apresenta um *band gap* de 4,0 eV [17]. Além disso, o baixo ponto de fusão (a diferença pode ser maior que 1000°C) do nanocristal de CdS (2,5 nm) é aproximadamente 400 °C, enquanto para o *bulk* é aproximadamente 1600°C [18]. Além disso, as propriedades dos nanocristais, como as ópticas e eletrônicas, a estabilidade química, altos valores de rendimento quântico de fotoluminescência (Φ_f) geram um grande interesse para uma variedade de aplicações tecnológicas, como dispositivos optoeletrônicos [19] e fotovoltaicos [20,21], materiais fotoluminescentes para biomarcadores [22,23], (bio)sensores eletroquímicos [10,12] ou ópticos [24,25].

A dependência das propriedades ópticas dos semicondutores nanocristalinos com a dimensão em nanoescala (Figura 1) pode ser compreendida por dois efeitos fundamentais (i) a fração de átomos na superfície (razão superfície/volume) aumenta com a diminuição do tamanho; e (ii) a dimensão limitada das nanopartículas dá o efeito do confinamento espacial [1,18,26]. Este efeito, conhecido como confinamento quântico, pode ser entendido via duas abordagens distintas: “*Top-down*”, o nanocristal é tratado como um ponto de um semiconductor sólido (*bulk*), sendo uma extensão da litografia, feixe de elétrons ou íons; e “*Bottom-up*”, o nanocristal é considerado uma molécula grande, construída átomo a átomo, que eventualmente evolui para um semiconductor *bulk*, e pode ser obtido por deposição na fase vapor, métodos coloidais e sol-gel [27]. Os semicondutores nanocristalinos, os *quantum dots*, são considerados espécies intermediárias entre átomos ou moléculas e sólidos macroscópicos (*bulk*).

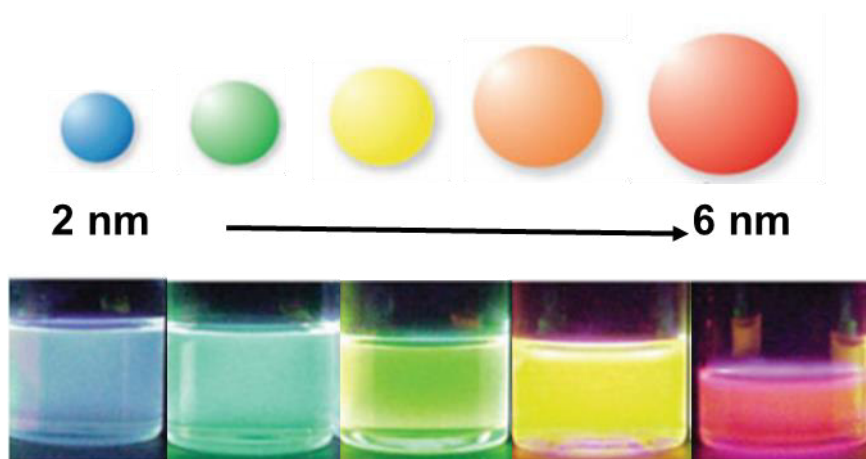


Figura 1: Representação esquemática da evolução do tamanho dos NCs de CdSe (2 – 6 nm) e imagem dos QDs de CdSe em dispersão, sob excitação com lâmpada UV. Imagem reproduzida de DONEGA, C. M.; *Nanoparticles*, 2014 [27].

Desta forma, para entender as propriedades físico-químicas dos materiais em nanoescala dentro da abordagem *Bottom-up*, como o espectro de absorção e emissão, é necessário compreender a estrutura eletrônica (Figura 2). Esta pode ser compreendida a partir dos estados eletrônicos individuais de átomos isolados, e, como os níveis de energia evoluem quando os átomos se aproximam para interagir e formar moléculas e os nanocristais (moléculas grandes) [26]. Em analogia ao método

quântico para obter orbitais moleculares (Combinação Linear de Orbitais Atômicos, CLOA), a função de onda global nos *quantum dots* pode ser construída a partir de orbitais atômicos individuais (OAs).

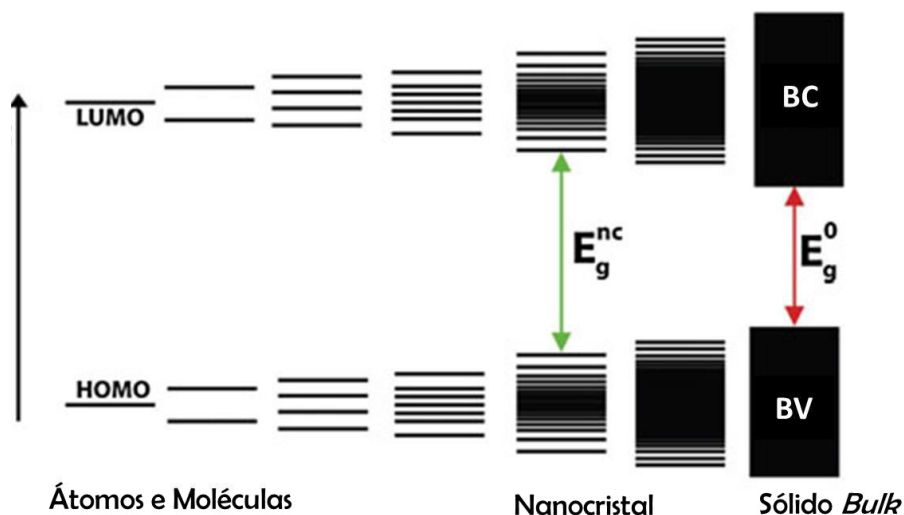


Figura 2: Evolução dos níveis de energia a partir de uma molécula hipotética diatômica (extrema esquerda) para um semiconductor *bulk* (extrema direita). E_g^{nc} e E_g^0 indica o *band gap* para o nanocristal e o *bulk*, respectivamente. (BC = Banda de Condução, BV = Banda de Valência). Imagem reproduzida de DONEGA, C. M.; *Nanoparticles*, 2014 [27].

Esses orbitais atômicos (OAs) são combinados para formar novos orbitais moleculares (OMs), que podem ser OMs ligantes, em que a energia é menor que os OAs individuais, e os OMs anti ligantes com a energia maior que os OAs individuais. Essa mesma abordagem pode ser estendida para moléculas maiores (nanocristal), de forma que quando o número de OMs aumentam (ligantes e anti ligantes), conduz para um número cada vez maior de níveis energéticos e o *gap* de energia HOMO-LUMO é reduzido [26,27]. O orbital molecular de mais alta energia ocupado é referido como HOMO e o orbital molecular de mais baixa energia não ocupado, como LUMO [27]. Como exemplo, NCs de CdSe, 1,5 nm, contém cerca de 50 átomos, enquanto um NC de 10 nm consiste de 10^4 átomos [28], de forma que NCs maiores apresentam menores valores de *band gap*.

As combinações de OMs tem valores de energia bem definidos, além disso, a densidade de estados dos OMs de valores intermediários é máxima e diminui para um mínimo de densidade de estado nos extremos, ou seja, níveis de energia discretos estão próximos as bordas das bandas. Quando um número suficientemente grande de átomos são combinados, ou seja, quando o limite do *bulk* é atingido, os níveis de energia tornam-se tão numerosos e tão próximos que uma banda de energia é formada [29].

Essa estrutura de bandas do sólido *bulk* está baseada em um cristal infinito, que leva em consideração as bandas de energia permitidas - banda de valência, BV, que está completamente ocupada, enquanto a banda de condução, BC, está desocupada – e, estas estão separadas por um intervalo de valores proibidos, o *band gap*. O *band gap* é a energia mínima requerida para promover um elétron a partir da BV para a BC, e sua magnitude depende da natureza do material semiconductor [2]. O nível HOMO é o topo da banda de valência, entretanto o LUMO é o nível inferior da banda de condução.

Um elétron pode ser promovido a partir da BV para a BC (introduzindo um “buraco” na BV) como resultado de uma perturbação externa, como exemplo, a absorção de um fóton com energia igual ou maior que o valor do *band gap* [27]. Desta forma, elétrons e buracos tem cargas opostas que interagem via potencial Coulombico, formando um par elétron-buraco que pode ser descrito como uma quase-partícula, o éxciton [30].

O Raio de Bohr do éxciton, a_B , prover uma escala de comprimento útil para descrever a extensão espacial dos éxcitons em semicondutores na faixa de 2 a 50 nm. fazendo analogia com o átomo de hidrogênio, é a distância mais provável entre o elétron e o buraco fotogerado (Equação 1) [31,32].

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Onde, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e buraco, respectivamente. Além disso e é a carga do elétron e ε é a constante dielétrica do semiconductor.

Quando uma partícula do semicondutor torna-se menor que o Raio de Bohr do éxciton, a_B , significa que estão sob o regime de confinamento quântico. Assim o menor limite para o *band gap* é o valor do *bulk*, ou seja, o *gap* de energia HOMO – LUMO para os nanocristais é sempre maior que o *bulk* e ocorre a dependência com o tamanho, isto é, aumenta com a diminuição do tamanho do nanocristal [31]. Desta forma, o Raio de Bohr do éxciton e os valores de *band gap* estão correlacionados, tais que *band gap* maiores possuem menores valor de a_B [33].

Como resultado desta correlação, as propriedades optoeletrônicas das nanopartículas semicondutoras tornam-se fortemente dependente do tamanho e da forma do nanocristal, assim é possível deslocar a fotoluminescência dos semicondutores através de uma ampla faixa espectral pela escolha da composição, tamanho e forma das nanopartículas [31–33].

No semicondutor nanocristalino, o éxciton está confinado nas três dimensões (d_x , d_y e d_z), e na sua estrutura o éxciton não tem grau de liberdade espacial, assim, o movimento das cargas é limitado numa "pequena caixa", sendo configurado como zero dimensional (0-D); São os *quantum dots*, cuja energia é completamente quantizada (Figura 3(a)). O grau do confinamento quântico pode variar ao longo das diferentes direções a depender da forma nanoestruturada [34,35]. Se um dos eixos do nanocristal é estendido, a densidade de estados varia levemente, e a movimentação dos elétrons se torna restrito nas direções x e y pelas fronteiras do sólido, ou seja, ocupam estados quantizados nestas direções e a energia é contínua apenas em uma direção, são chamados de fios quânticos (1-D) (Figura 3(b)). Quando a movimentação é restrita na direção z são produzidos poços quânticos ou filmes quânticos (2-D) (Figura 3(c)), por último, quando os elétrons se movimentam de maneira deslocalizadas, ou seja, quando a energia é contínua das três dimensões do espaço, tem-se o material *bulk* (3-D), (Figura 3(d)).

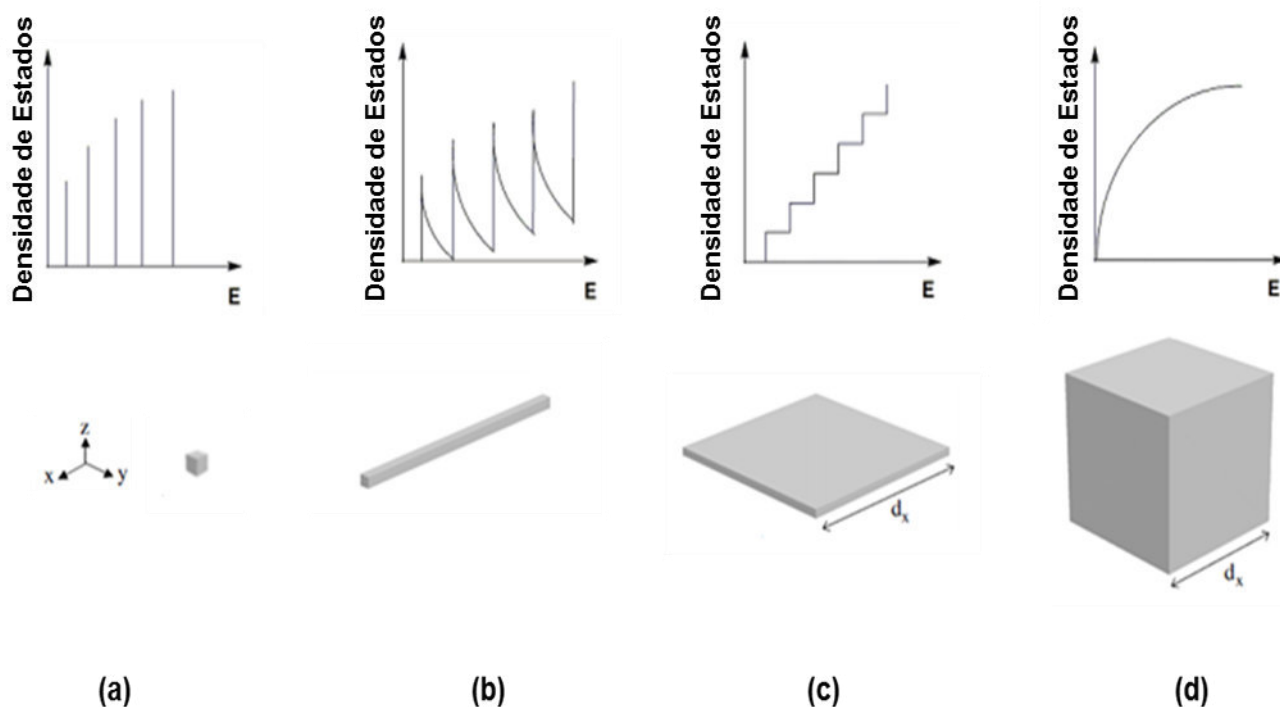


Figura 3: Representações de diferentes semicondutores obtidos com diferentes tipos de confinamento quântico. **(a)** 0-D, **(b)** 1-D, **(c)** 2-D, e **(d)** 3-D. Imagem reproduzida de SCHMID, G.; *Nanoparticles: From Theory to Application*, 2004 [26].

O efeito do confinamento do éxciton nas três dimensões, e a dependência do tamanho dos semicondutores nanocristalinos com a propriedade de emissão fluorescente podem ser observados na Figura 4. Nela, são comparados nanocristais semicondutores do mesmo material, mas de tamanhos diferentes, como os QDs CdSe/ZnS (QDs solúveis em água e excitados em 350 nm) [25]. É possível observar o deslocamento da banda de emissão de 510 para 613 nm (*red shift*), e a variação de cores está atrelada à formação de partículas com diâmetros maiores ao longo da evolução de síntese, ou seja, diminuição do *band gap* (HOMO-LUMO, E_g). No caso dos QDs de CdTe passivados com MPA (Ácido Mercaptopropiônico) a faixa varia de 530 a 800 nm, desta forma a passivação com MPA permite o controle de crescimento das NPs de CdTe até 6 nm de diâmetro [36,37]. Quantitativamente falando, o *gap* de energia entre as bandas, que determina a energia fluorescente, é inversamente proporcional ao quadrado do tamanho do *quantum dot* ($E_g \propto \frac{1}{d^2}$) [30].

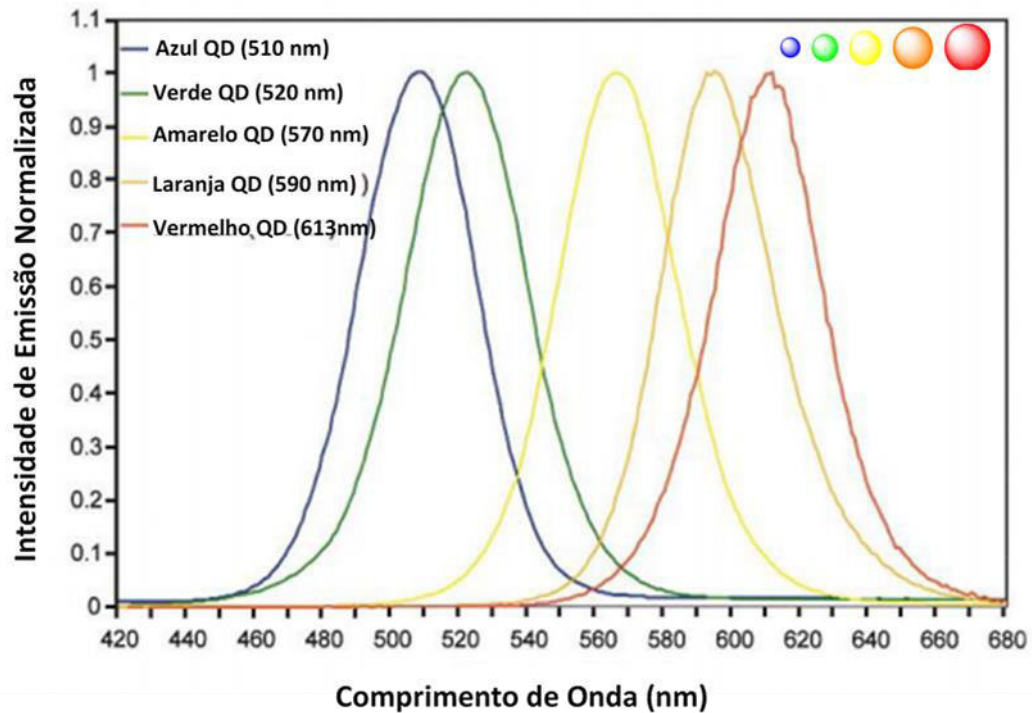


Figura 4: Espectro de emissão dos QDs CdSe/ZnS ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) Imagem reproduzida de FRASCO, M.; *Sensors*, 2009 [25].

A emissão fluorescente, ou seja, a emissão de um fóton, é conhecida como recombinação *band edge* (bordas das bandas) e se dá pela recombinação radiativa do par elétron-buraco, como é mostrado na Figura 5, no processo 1. Como falado anteriormente, o par elétron-buraco, também chamado de éxciton, é criado a partir do processo de absorção do fóton, de forma que o elétron e o buraco ocupam níveis discretos dentro das bandas de condução e de valência, respectivamente [27, 29, 38]. A probabilidade de recombinação de um par de elétron-buraco com emissão de um fóton depende da composição entre processos radiativos e não-radiativos.

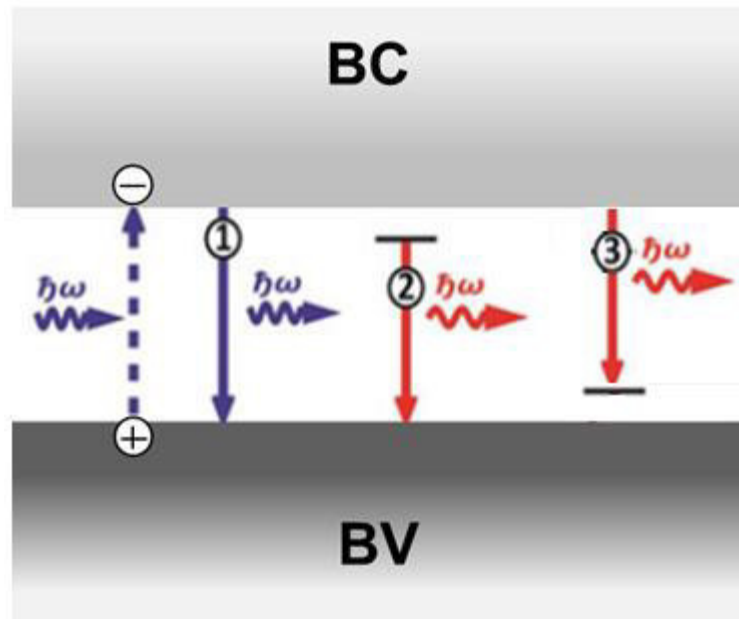


Figura 5: Ilustração esquemática da recombinação do éxciton nos semicondutores. Processo 1. Recombinação radiativa, Processo 2 e Processo 3. Recombinação radiativa assistida por defeitos. Imagem reproduzida de DONEGA, C. M.; *Nanoparticles*, 2014 [27].

A recombinação radiativa pode ser assistida por defeitos, chamados também de estados de superfície, provenientes das ligações pendentes, dos defeitos cristalinos e/ou impurezas [39], que são defeitos estruturais e atuam como “armadilhas”. Essas armadilhas “capturam” portadores de carga (elétrons ou buracos). Desta forma, o elétron capturado pode recombinar-se com o buraco da banda de valência para emitir um fóton (Figura 5, processo 2), como também o buraco preso pode recombinar-se com a banda de condução, da mesma forma emitindo um fóton (Figura 5, processo 3) [27, 29, 38].

A superfície é a fonte mais importante de estados de armadilhas, e, isso se deve ao fato dos átomos da superfície terem menos vizinhos quando comparados com os átomos do seu interior, desta forma possuem mais ligações químicas erráticas [27]. Esses orbitais têm suas energias na região do *band gap*, e um elétron excitado pode transferir não radiativamente para um desses estados antes de fazer a transição radiativa para o menor estado de energia [40]. Assim, a presença destas ligações pendentes atuando como “armadilhas” temporárias para os portadores de carga

(elétron, buraco ou éxcitons) prejudica o rendimento quântico de fotoluminescência dos nanocristais, (Φ_f), [39]. Por estas razões é essencial reduzir as ligações pendentes da superfície dos semicondutores NCs, no processo conhecido como passivação da superfície [27, 29, 31].

As moléculas dos passivantes, também chamados de surfactantes ou estabilizantes, se coordenam às ligações erráticas (ligações pendentes) da superfície dos QDs atuando na melhoria dos nanocristais, favorecendo a estabilidade, prevenindo agregação e precipitação dos nanocristais em solução e, para dar flexibilidade para conjugar os *quantum dots* com moléculas bioativas ou complexos de metais [1, 24, 38, 41, 42]

Para controlar a velocidade da reação os passivantes se ligam e se desprendem, de forma dinâmica, sobre a superfície dos cristais em crescimento. Desta forma, quando a molécula se desprende da superfície dos nanocristais, novas espécies atômicas, os monômeros, podem ser incorporadas no nanocristal, favorecendo o crescimento [29]

Em geral, as moléculas dos passivantes exibem dois domínios, um não polar, geralmente uma longa cadeia alquílica, e um grupo polar. A forma do grupo não polar é responsável pela estabilidade e solubilidade, e a força de ligação do grupo polar desempenha um papel importante no controle e formato das partículas. Alguns exemplos de moléculas utilizadas com a função de passivantes são: os tióis [43], alquis, fosfinas [44], fosfatos, amidas ou aminas, ácidos carboxílicos, etc. (Figura 6). A literatura aborda a utilização destes ligantes na síntese dos QDs bem como na caracterização das suas propriedades, como o trabalho de Tian et al. [45] no qual foi desenvolvido um novo método micro fluídico para sintetizar nanocristais semicondutores de CdSe com boa monodispersão e menores concentrações de Cd^{2+} , usando mistura de aminas como ligantes (acetato de oleilamina e acetato de dodecilamina). Este controle da mistura dos ligantes possibilitou separar o estágio da nucleação e crescimento, obtendo nanopartículas com estreita distribuição de tamanhos e emissão fluorescente na faixa de 530 a 615 nm.

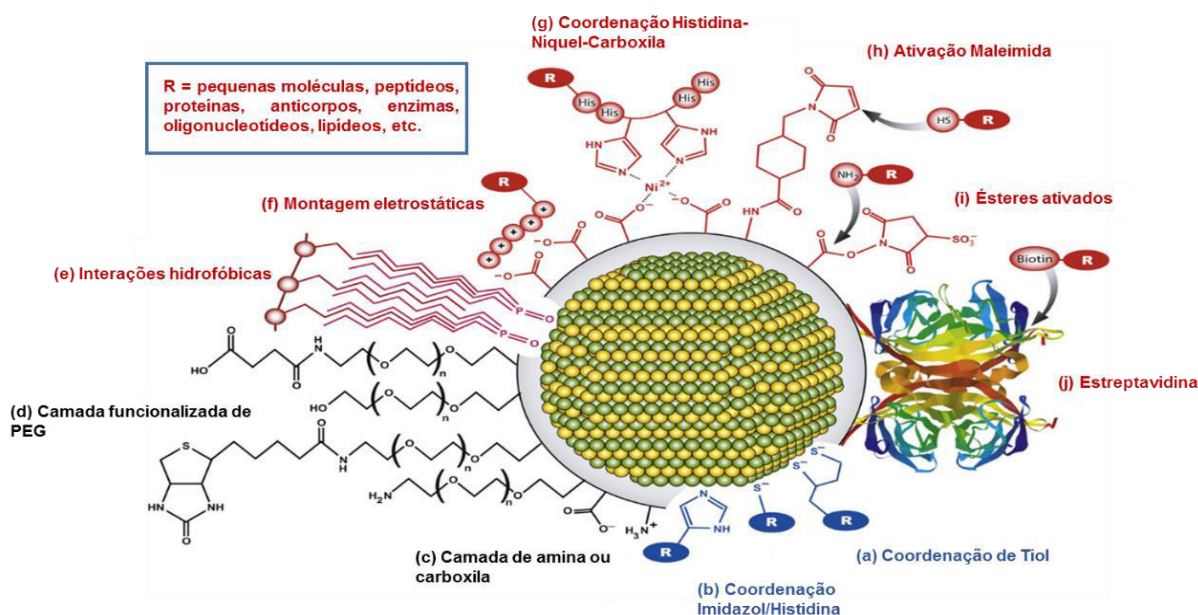


Figura 6: Ilustração de superfície química e possibilidades de conjugação aplicada para os *quantum dots*. Imagem reproduzida de CHANIOTAKIS, N.; *Nanosensors for Chemical and Biological Applications*, 2014 [36].

Morris et al. [46] sintetizou *quantum dots* de CdSe utilizando diferentes ácidos carboxílicos como ligantes, com o objetivo de estudar o efeito estérico das cadeias dos ligantes (cadeias longas e ramificadas saturadas). Foi observado que cadeias lineares mais curtas possibilitaram um aumento do tamanho das partículas ocasionado pelo rápido transporte dos monômeros. No entanto, as cadeias ramificadas aumentaram o efeito estérico e produziram QDs menores, como também apresentaram emissão na fotoluminescência referente as armadilhas de superfícies, devido a passivação incompleta ocasionada pela repulsão estérica dos átomos vizinhos.

Dentre as moléculas utilizadas como passivantes, os tióis (Figura 6a) se apresentam como importantes exemplos nos quais os níveis energéticos destes passivantes inibem as armadilhas de estado de superfície, resultando em um *quantum dot* extremamente luminescente sem a necessidade de processamento prolongados de síntese [47]. Silva et al. [43] investigou a influência da natureza dos ligantes tióis (ácido mercaptopropiônico – MPA, ácido tioglicólico – TGA, 1-tioglicerol – TGH e glutathione – GSH) nas propriedades ópticas e estruturais dos QDs de CdTe de alta luminescência, sintetizados em solução aquosa. Foi observado que a taxa de

crescimento, a distribuição do tamanho e o rendimento quântico dependeu fortemente do tipo de ligante de superfície utilizado. Enquanto o TGH se ligou fortemente à superfície dos NCs inibindo o crescimento, o uso do GSH resultou no rápido crescimento cinético; TGA e MPA, devido sua similar estrutura molecular, mostraram crescimento intermediário e o MPA produzia uma distribuição de tamanho inferior ao TGA.

1.1.1 Síntese Coloidal dos Nanocristais Semicondutores

Diversos esforços têm sido dedicados na síntese de nanocristais semicondutores do grupo II – VI da tabela periódica, como CdTe [43, 48], CdSe [45, 49] e ZnSe [50, 51], no intuito de obter partículas com distribuição estreita de tamanhos, alta cristalinidade, estabilidade química e características de absorção e fotoluminescência que são dependentes do tamanho e da superfície, contribuindo significativamente para as aplicações.

A preparação destes semicondutores pode envolver sínteses coloidais com estruturas de organização orgânica ou inorgânica, dependendo do solvente utilizado. Várias etapas consecutivas podem ocorrer na síntese coloidal: (1) nucleação a partir da solução; (2) crescimento do núcleo cristalino em partículas isoladas; e (3) tratamento após a preparação, tais como purificação coloidal e precipitação de acordo com o tamanho e a modificação da superfície [35].

A estratégia da síntese coloidal inicia com uma rápida injeção de solução contendo espécies dos grupos II e VI com solventes em alta temperatura (90 ou > 200°C para meio aquoso ou orgânico, respectivamente) e com rápida agitação. A solução contendo o cátion bivalente também contém espécies que coordena com a superfície do *quantum dots* precipitado [2].

Desta forma, na década de 90, deu-se um avanço na síntese dos nanocristais semicondutores com o desenvolvimento do método de síntese proposto por Murray et al. [52], baseado na rápida injeção do precursor organometálico dimetilcádmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, no solvente coordenante, óxido de trioctilfosfina (TOPO), a temperaturas elevadas, obtendo nanocristais de CdE (E = S, Se e Te) na faixa de tamanho de 2 a 12 nm. No entanto, a síntese aquosa de nanocristais semicondutores vem se destacando como uma vantajosa alternativa em relação a rota organometálica, pois (1) não requer altas temperaturas, (2) utiliza água como solvente (3) pode favorecer

várias funcionalizações, por ligações covalentes ou eletrostáticas, aplicando um apropriado ligante passivador [38].

Este método permite a síntese de várias nanopartículas semicondutoras diretamente em água e emprega condições de preparação moderadas. De forma geral, a metodologia da síntese consiste na reação entre o metal e o calcogênio, na presença de um apropriado estabilizante, principalmente os que apresentam grupos funcionais $-SH$, $-COOH$ e $-NH_3$, ajuste de pH e concentração, sendo em seguida realizado um tratamento térmico por refluxo, hidrotermal e micro-ondas, variando tempo e temperatura de síntese, para que ocorra a nucleação e crescimento das nanopartículas [43].

O primeiro método de síntese aquosa para obtenção de *quantum dots* de CdTe, surgiu na década de 80, realizado por Resch et al. [53] através da reação de perclorato de cádmio, $Cd(ClO_4)_2$, com telureto de sódio, Na_2Te , na presença de hexametáfosfato como estabilizante, e em pH 11,2. Desde então suficientes progressos tem sido feitos no desenvolvimento da síntese e melhoramento das propriedades de superfícies dos nanocristais de CdTe passivados com tióis [54, 55], com objetivo de obter nanocristais estáveis e que abrangem uma ampla faixa do espectro visível [56].

A síntese de nanopartículas de CdTe via rota hidrotermal tem ganhado destaque na pesquisa científica, devido as suas potenciais vantagens quando comparada à síntese de refluxo. A síntese hidrotermal acelera o processo de crescimento das nanopartículas, e, condições de baixa concentração dos precursores podem ser preparados nanopartículas que exibam excelentes propriedades ópticas, como também a variação do tamanho pode ser controlada com a modificação da temperatura de síntese [57, 58, 59].

A cinética do crescimento das nanopartículas é determinada, principalmente, pela concentração dos precursores, a natureza do estabilizante, a razão Cd^{2+} /estabilizante, o pH da solução e a temperatura [38]. Neste trabalho, as sínteses do CdTe passivados com ácido mercaptopropiônico (MPA) e com a mistura entre o MPA e a *L* – Cisteína foram realizadas via rota hidrotermal, os parâmetros de síntese utilizados estão baseados em condições exploradas no trabalho de mestrado de Matos, 2012 [60].

1.1.2 Propriedades Eletroquímica dos Nanocristais Semicondutores

A superfície do *quantum dot*, passivada com moléculas orgânicas, pode apresentar três processos de transferência de carga, como é mostrado na Figura 7. (a) injeção de elétrons na nanopartícula neutra (Figura 7(a)), (b) extração de elétrons a partir da nanopartícula neutra (ou injeção de buracos, Figura 7(b)), (c) simultânea injeção de um elétron e um buraco em duas partículas sem interação, que corresponde a remoção de um elétron de uma partícula e injeção de uma partícula idêntica a distância infinita [32, 61, 62].

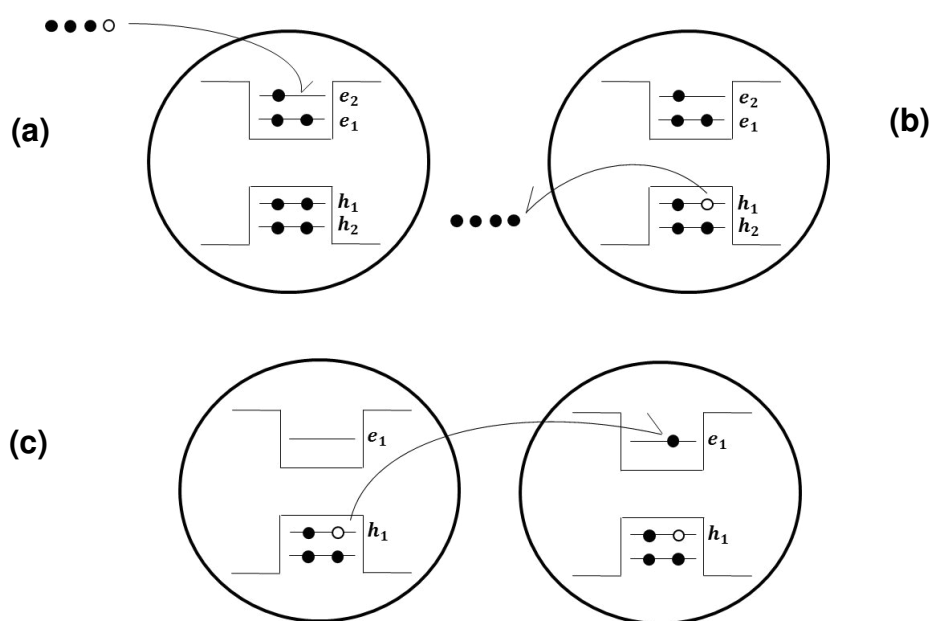


Figura 7: Representação esquemática dos processos de transferência de carga envolvendo nanopartículas semicondutoras: **(a)** Transferência de elétrons a partir do eletrodo para a partícula neutra; **(b)** extração do elétron a partir da partícula para o eletrodo metálico (injeção de buraco); **(c)** simultânea injeção de um elétron e um buraco em partículas sem interação. Imagem reproduzida de INAMDAR, S. N.; *ChemPhysChem*, 2008 [62].

Quantum dots semicondutores, como outras moléculas redox, apresentam níveis discretos de energia e podem sofrer transferência de elétrons a partir da borda da banda de valência (h_1), como para a borda da banda de condução (e_1), e podem ser determinados por métodos eletroquímicos. Os métodos eletroquímicos são utilizados para um conhecimento dos parâmetros da estrutura de banda, o *gap* quase-partícula e a sua dependência com o tamanho das nanopartículas, bem como com suas propriedades físico-químicas, tais como: coeficiente de difusão, propriedades interfaciais, constantes de reações cinéticas e termodinâmicas, acopladas aos processos redox [62].

As técnicas eletroquímicas, principalmente, a voltametria cíclica (VC) e o pulso diferencial (PDV), se destacam por não exigir equipamentos sofisticados, tratamento esmerado das amostras e, pode ser realizada em solução ou dispersão dos nanocristais, bem como com filmes finos depositados na superfície do eletrodo, de forma que as condições experimentais são facilmente acessíveis, sendo utilizadas na estimativa quantitativa dos níveis HOMO e LUMO das espécies moleculares eletroativas [32, 62, 63]. As medidas por PDV apresentam uso mais abrangente por ter maior sensibilidade, com supressão do sinal de fundo, em comparação a VC [62, 63].

Uma importante característica dos métodos eletroquímicos é a investigação da superfície dos materiais, enquanto os métodos espectroscópios relatam os processos quem ocorrem dentro da nanopartícula (Figura 8). Os métodos eletroquímicos podem ser relacionados com as observações espectroscópicas (Equação 2) e dão informações sobre as bandas de valência e de condução do material, em que $J_{e,h}$ representa a energia de interação Coulombica do par elétron-buraco [64].

$$\Delta E_{op} = \Delta E_{el} - J_{e,h}$$

Equação 2

A energia requerida para produzir um par elétron-buraco sem interação (Figura 7(c)) é referida como um *gap* eletroquímico, (ΔE_{el}), que é a diferença entre o potencial de ionização e eletroafinidade dos QDs. Esses valores podem também ser determinados por experimentos voltamétricos, e são ligeiramente menores que o *band gap* ópticos, que é a energia requerida para criar uma interação elétron-buraco ou um éxciton dentro dos QDs (Figura 8).

No entanto, os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e pulso diferencial, são fortemente afetados pelos defeitos de superfície, sendo possível analisar a qualidade do nanocristal sintetizado, bem como a eficiência dos passivantes de superfície. Desta forma, representam um poderoso complemento das técnicas de caracterização para os nanocristais semicondutores. [32, 62, 63].

A primeira correlação entre o *band gap* óptico e eletroquímico, para nanopartículas semicondutoras, foi relatada por Haram et al. [64], em que nanopartículas de CdS (3,9 – 4,5 nm) passivadas com tioglicerol foram escolhidas para o estudo, e dispersas em N,N'-Dimetilformamida. O *band gap* eletroquímico diminuiu com o aumento do tamanho das nanopartículas, no entanto foram observadas inconsistências com o aumento da taxa de velocidade, como também os valores dos *band gap* eletroquímicos foram menores que o *band gap* óptico. A origem dessas divergências foi atribuída a rápida reação que causaram deslocamentos dos picos para menores potenciais. Nanopartículas de CdSe passivadas com óxido de trioctilfosfina (1,9 – 3,6 nm), dispersos em toluenos, foram estudados por Inamdar et al. [62] em que as investigações voltamétricas foram analisadas e os valores de *band gap* eletroquímico corresponderam aos ópticos. Com as partículas maiores, os valores foram correspondentes, no entanto, na região de confinamento forte (<1,9 nm) os valores foram desviados significativamente. Sendo atribuído à diminuição da energia excitônica por uma quantidade igual a interação coulômbica elétron-buraco, $J_{e,h}$. Adicionalmente, com a diminuição do diâmetro da partícula, o *band gap* foi deslocado

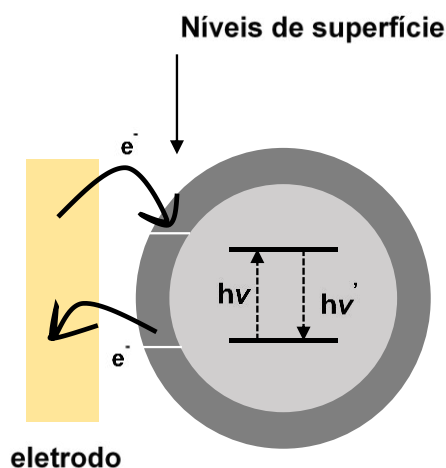


Figura 8: Imagem representando as informações extraídas das técnicas ópticas (interior da nanopartícula) e técnicas eletroquímicas (superfície da nanopartícula).

para maiores valores. Relacionado ao efeito do confinamento quântico das cargas, cuja energia aumenta com a diminuição do “tamanho da caixa”. Poznyak et al. [39] estudaram o comportamento eletroquímico de nanocristais de CdTe passivados com tióis em meio aquoso, utilizando eletrodos de ouro e óxido de índio-estanho (ITO), obtendo melhores resultados no eletrodo de ouro, atribuindo a fraca adsorção dos nanocristais na superfície do ITO. Como também foi relatado na literatura por Kim et al. [65] a caracterização eletroquímica, utilizando voltametria cíclica, de filmes finos de CdTe e CdSe eletrodepositados em eletrodos de ouro em banho de eletrólito ácido.

1.1.3 Interação entre Nanocristais Semicondutores e Moléculas Redox-Ativas

Interações entre nanocristais semicondutores e complexos de coordenação com propriedades redox e fotoativas podem favorecer a formação de conjugados capazes de atuar como elementos nos sistemas de detecção. Os conjugados nanocristais-complexos são promissores devido as propriedades de fotoluminescência, redox e/ou electroquimiluminescência, e podem ser aplicados na detecção de analitos, dependendo da natureza da interação entre os nanocristais e complexos.

Os nanocristais semicondutores são sensíveis a presença de cargas adicionais, elétrons ou buracos, na superfície ou no meio circundante [8]. Como também, moléculas com propriedades redox, ao interagir com os *quantum dots* podem promover a transferência de elétrons (e buracos) ou para (i) as bandas de condução (valência) localizadas no núcleo ou (ii) para os estados da superfície dos *quantum dots* [8, 66].

Desta forma, a formação deste conjugado nanocristal-complexo permite a modificação da superfície dos *quantum dots*. Essa complexação envolve uma gama de interações intermoleculares, incluindo forças de Van der Waals, ligação de hidrogênio, forças eletrostáticas, e *etc* [67]. Adicionalmente, estes conjugados podem exibir promissoras funcionalidades que resultam do efeito sinérgico das propriedades do nanocristal e do componente molecular [32].

No trabalho desenvolvido por Dorokhin et al. [68] foi estudado as propriedades eletroquímicas do *quantum dots* caroço-casca CdSe-ZnS, em solução não aquosa, passivados com óxido de trioctilfosfina e a modificação da superfície com molécula

eletroativa. Os passivantes na superfície dos *quantum dots* foram trocados 6-ferrocenilhexanotiol, uma molécula eletroativa, e a caracterização por voltametria cíclica mostrou que os potenciais dos *quantum dots* foram modificados devido a presença dessa molécula na superfície das nanopartículas, os deslocamentos dos potenciais apontou para a formação de uma molécula híbrida, em que tanto os *quantum dots* quanto o ferroceno influenciam nas propriedades.

Um estudo da síntese do conjugado formado por *quantum dots* de CdTe passivados com ácido tioglicólico (TGA) ligado através do grupo carboxílico do TGA com os grupos amina do complexo tetra-amina ftalocianina de níquel (NiTAPc) foi relatado por Khene et al. [69]. O conjugado formado foi pré-adsorvido na superfície do eletrodo de ouro (Au), as respostas eletroquímicas mostraram a estabilização do *quantum dot* pelo complexo NiTAPc, denotada pela ausência dos picos relacionados a oxidação e redução das nanopartículas, tanto por voltametria cíclica como por pulso diferencial. Esse conjugado, CdTe-NiTAPc, foi utilizado para oxidação eletrocatalítica do 2,4-diclorofenol e o pentaclorofenol, absorvidos ou eletrodepositados no eletrodo de ouro. A eletrodeposição mostrou a melhor atividade em termos de melhoramento de corrente na oxidação catalítica dos clorofenóis [70].

Dentre os complexos de coordenação importantes nesta área, os complexos polipiridínicos de Ru(II) se destacam por ser extensivamente utilizados como reagente luminóforo para detecção de analitos, bem como por suas propriedades redox. Desta forma, grupos de pesquisa têm estudado a interação entre *quantum dots* e complexos polipiridínicos de rutênio (II). A fotoluminescência (PL) pode ser utilizada para monitorar a formação das interações, também como também prover informações quantitativas sobre a estrutura e a força das interações eletrônicas.

Como no trabalho de Medintz et al. [8] que foi relatado um estudo do nanocristal caroço-casca, solúvel em água, conjugado através de um peptídeo à um complexo redox de Ru(II) ((Ru(NH₃)₄(phen-x)²⁺, (Ru(bpy)₂(phen-x)²⁺- (phen-x: 1,10-fenantrolina substituída). Foi observado que o (Ru(NH₃)₄(phen-x)²⁺ provocou a supressão da intensidade de emissão no nanocristal e esse fato foi atribuído ao menor potencial de oxidação em comparação aos demais complexos, pois apresenta uma configuração energética mais favorável, facilitando a transferência de carga.

No entanto, a formação dos conjugados *quantum dots*/complexos a partir da ligação covalente de moléculas para a superfície dos nanocristais requer a síntese de derivados em que a molécula de interesse seja conectada por um ligante para a superfície dos *quantum dots*. Desta forma, trabalhos apontam a formação da associação *quantum dots*/complexo a partir de interações eletrostáticas formando um conjunto iônico por um método mais simples.

Como exemplo, no trabalho desenvolvido por Sykora et al. [66] foi relatado a transferência fotoinduzida de carga entre *quantum dots* CdSe com $\lambda_{\text{MÁXPL}}$ em 614 nm e uma série de complexos polipiridínicos de Ru (II) em solução de benzonitrila. A intensidade de emissão do *quantum dots* foi completamente suprimida com maior tempo de interação, como também com a maior razão *quantum dots*/complexo. A eficiência na supressão se deu no complexo de Ru(bpy)(mcb) $^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridina, mcb = 4-carboxila, 4'-metil-2,2'-bipiridina.) com *quantum dots* CdSe 2,3 nm. A intensidade de emissão do complexo e do CdSe diminui simultaneamente sugerindo o processo de transferência de carga (buraco) em que o complexo é oxidado via transferência de buraco a partir do *quantum dot*. De forma que o nanocristal atuou como sensibilizador de luz.

No trabalho desenvolvido por Kaposov et al. [71] foi estudado a interação de *quantum dots* de CdSe, sintetizados por rota organometálica, com os complexos ([Ru(bpy) $_3$](PF $_6$) $_2$ e [Ru(tpby) $_2$ (bcb)](PF $_6$) $_2$) (tpby = 4,4'-di-terc-butil, 2,2'-bipiridina); (bcb = 4,4'-dicarboxi, 2,2' – bipiridina). Esse estudo do *quantum dots*/complexo, em benzonitrila, foi monitorado por fotoluminescência (PL). Nenhum efeito no espectro de emissão foi observado com a adição do complexo [Ru(bpy) $_3$](PF $_6$) $_2$. Em contrapartida, foi observada mudança significativa no espectro da interação do nanocristal com o complexo [Ru(tpby) $_2$ (bcb)](PF $_6$) $_2$. De forma a observar supressão na banda de emissão do nanocristal e aumento na banda de emissão do complexo. A sobreposição entre a banda de absorção do complexo e a banda de emissão favoreceu a transferência de energia do nanocristal para o complexo.

Amelia et al. [6] descreveram a formação da auto-montagem de um aduto entre o complexo [Ru(dpp) $_3$] $^{2+}$ (dpp = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina) e nanocristais esféricos de CdTe (diâmetro de 5,6 nm) em solução de clorofórmio. O nível do *band gap* do nanocristal tem menor energia que o estado excitado do complexo ($^3\text{TCML}$),

evidenciando transferência de energia do complexo para o nanocristal. No entanto, evidências para a transferência de carga foram observadas a partir do nanocristal para o complexo, quando a emissão do CdTe é suprimida ao adicionar concentrações de complexo

Diversos trabalhos são relatados na literatura com o estudo da fotoluminescência na interação entre os *quantum dots*/complexo na aplicação como detectores ópticos.

Gao et al. [72] relataram a detecção de dsDNA (do inglês *double – stranded* DNA) baseado na interação entre o *quantum dots* de CdTe (passivados com glutathione – GSH) e o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ obtido comercialmente. Através do estudo de fotoluminescência (PL) foi possível observar a supressão da banda de emissão do *quantum dots* com o aumento da concentração do complexo. Essa supressão foi atribuída ao processo de transferência de carga, de forma que a associação eletrostática na interação *quantum dots*/complexo preveniu a recombinação Auger no *quantum dots*. A remoção do complexo da superfície do CdTe, e consequentemente, o retorno da emissão do *quantum dot* se deu através de adições do dsDNA. Esse fato aponta a aplicação deste sistema para sensores ópticos, como na detecção de heparina por Cao e colaboradores [73] em que foi utilizado CdTe passivado com ácido tioglicólico – TGA na interação com complexo polipiridínico de rutênio (II), e a detecção de trombina por Sun e colaboradores [74] no sistema envolvendo CdTe-TGA e complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridina; dppz = dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina) através da transferência de carga e posterior restauração da emissão do CdTe ao detectar trombina.

Se tem mostrado que os complexos polipiridínicos de Ru(II) atuam como supressores da luminescência dos QDs. No entanto, pouca ênfase tem sido dada ao estudo eletroquímico destas interações *quantum dots*/complexo. O comportamento eletroquímico por eletroquimiluminescência anódica do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ com *quantum dots* de CdSe, em condições neutras, pode ser aplicado para detecção quantitativa de DNA. Com base nisso, Dong et al. [75] desenvolveu este estudo, bem como por medidas de voltametria cíclica, com eletrodo de carbono vítreo, mostrando que a intensidade da corrente de oxidação do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ aumenta em duas ordens de magnitude na presença do CdSe, além disso o pico de redução desaparece,

sugerindo que a reação eletroquímica do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ deve ser catalisada pelo CdSe depositado no eletrodo de carbono vítreo.

Comportamento semelhante é observado no trabalho de Xu et al. [76], no qual utilizou-se *carbon dots* (CDs) na detecção de moléculas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, observando por medidas de voltametria cíclica o aumento da corrente do pico anódico relacionado ao processo redox $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$, e a diminuição do pico catódico do complexo, mostrando que os CDs catalisam a oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Embora a síntese dos QDs seja bem desenvolvida, a funcionalização da superfície com moléculas redox ativas é relativamente inexplorada. Desta maneira, a interação dos nanocristal de CdTe, passivado com tióis, com complexo polipiridínico de Ru(II) , em meio aquoso, configuram um sistema híbrido nanocristal/molécula e promissor na aplicação em sensores ópticos ou eletroquímicos.

2.1. Complexos polipiridínicos de Rutênio (II)

Desde o trabalho pioneiro de Alfred Werner, há mais de 100 anos [77], substancial progresso tem sido realizado na área da química de coordenação. [78]. Isso se reflete no enorme número de complexos de coordenação que são sintetizados utilizando diferentes íons de metais e ligantes [79], dentre estes o complexo de rutênio coordenado com ligantes polipiridínicos (e análogos) tem recebido grande atenção devido suas propriedades e aplicações [80,81,82].

O íon Ru(II) apresenta uma configuração eletrônica d^6 e geometria octaédrica, de forma que no estado fundamental todos os elétrons estão emparelhados $\pi_M(t_{2g})^6$ e, os ligantes polipiridínicos são frequentemente moléculas incolores possuindo orbitais doadores do tipo σ_L localizados no átomo de nitrogênio e orbitais doadores do tipo π_L e receptores do tipo π_L^* deslocalizados nos anéis aromáticos [83,84,85].

Como o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possui ligante de campo forte, isso acarreta alta separação entre os estados eletrônicos dos orbitais d, sendo assim os orbitais π_L^* vazios do ligante bipyridina ficam entre esses orbitais d. Desta forma, elétrons no estado fundamental podem absorver fótons e serem excitados para os orbitais ligantes [79]. Assim, a transição dos elétrons excitados a partir do orbital do metal para o orbital do ligante, $\pi_M \rightarrow \pi_L^*$, é chamada de Transferência de Carga Metal-Ligante (TCML), ocorrem ainda as transições centradas no metal (CM, transições $\pi_M \rightarrow \sigma_M^*$), como

também as transições centradas nos ligantes (CL, transições $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$), de acordo com o diagrama simplificado (Figura 9) [83,84,85].

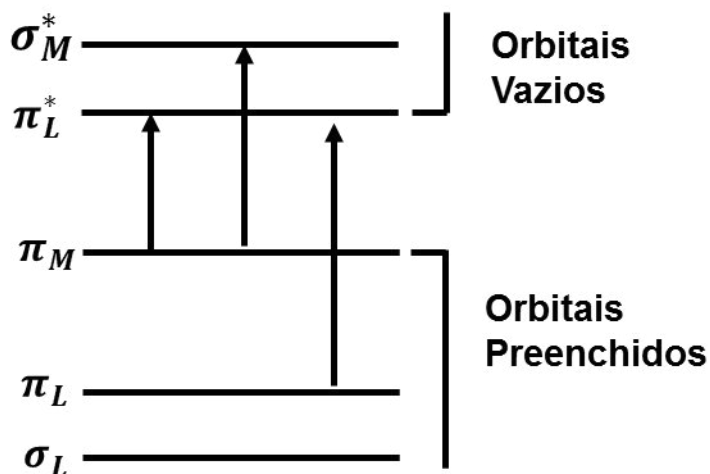


Figura 9: Diagrama do orbital molecular simplificado para o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ em simetria octaédrica.

Os níveis de energia dos estados excitados gerados pelas transições CM, TCML e CL dependem da força do campo ligante, das propriedades do metal e ligante, e das propriedades intrínsecas dos ligantes, respectivamente [86]. Para os complexos polipiridínicos de $\text{Ru}(\text{II})$, o estado excitado de menor energia é o $^3\text{TCML}$, o qual é alcançado com eficiência unitária a partir do estado excitado superior (Figura 10); As transições não-radiativas são relativamente ineficientes e, portanto, o complexo apresenta tempo de meia vida longo (1,1 μs em solução de acetonitrila desaerada, a 298 K), e apresenta uma intensa emissão em torno de 600 nm ($\phi = 0,07$ em acetonitrila desaerada a 298 K). Isso favorece ao complexo a interação com outras moléculas, facilitando o processo de transferência de energia, como também, a espécie excitada $^*\text{[Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ é um poderoso agente oxidante ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$) e redutor ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$).

A luminescência do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, (bpy = 2,2'-bipiridina), e de outros compostos polipiridínicos, foi atribuída por Crosby et al [87], à Transferência de Carga Metal Ligante, TCML³. Bem como, a descoberta da supressão de emissão desse estado excitado (TCML³), por $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$, através de transferência eletrônica,

impactou a pesquisa na área da fotoquímica [88], além disso, pode também ser utilizado como fotocatalisador na decomposição da água em hidrogênio e oxigênio [89]. Desta forma, nas últimas décadas a utilização do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, como reagente, tornou-se promissor, sobretudo devido a combinação da estabilidade química, reatividade e tempo de meia vida no estado excitado, propriedades redox, catalíticas, biológicas, ópticas e eletrônicas [90,91], que possibilita as aplicações em diversas áreas, como: fotoquímica, fotofísica [90], eletroquímica [92, 94], transferência de energia ou eletrônica [93] e bioanálise [79].

As propriedades do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ estão sumarizadas na representação esquemática da Figura 10. Essas propriedades foram caracterizadas na década de 80 por Juris e colaboradores [86].

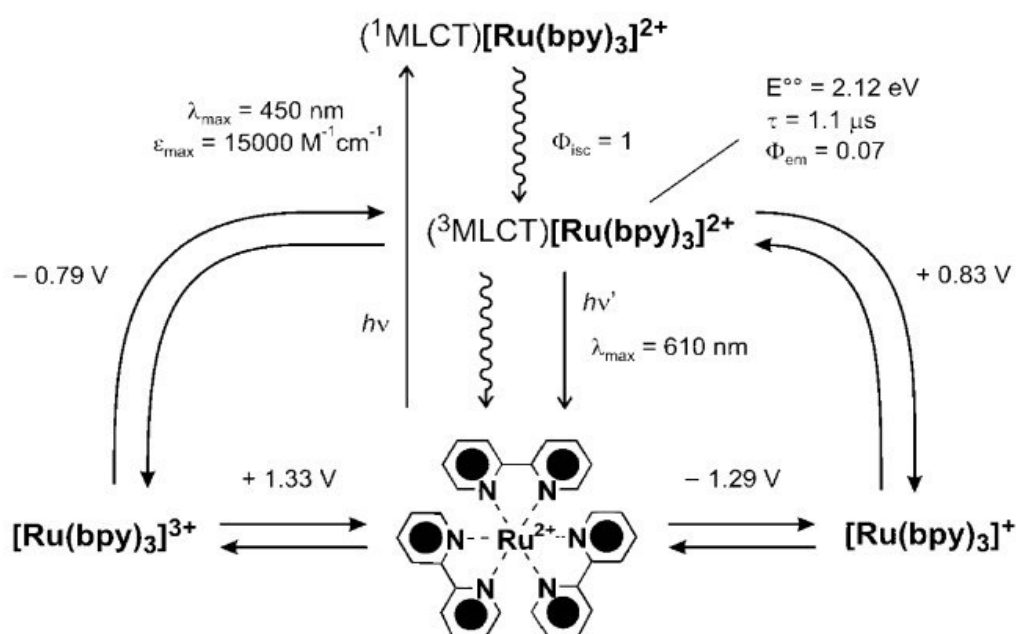
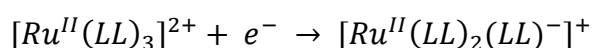


Figura 10: Representação esquemática de algumas importantes propriedades do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em solução de acetonitrila, des aerada a 298 K. Os valores de potencias são referenciados para o SCE. Imagem extraída do BALZANI, 2006 [91].

O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pode ser solubilizado em uma gama de solventes, de diclorometano até a água, desde que o contra íon utilizado seja específico para cada solvente. Além disso, apresenta interessantes propriedades eletroquímicas, em que é observado o processo de oxidação centrado no metal, (orbital $\pi_M(t_{2g})$), de simetria

octaédrica), com formação de complexos de Ru(III) (baixo-spin, configuração eletrônica d^5) [83].

A redução de complexos polipiridínicos de Ru(II) pode envolver um orbital centrado no metal, como também centrado no ligante, isso dependerá da ordem de energia relativa. Se o campo ligante for forte e/ou o ligante pode ser facilmente reduzido, a redução ocorrerá no orbital π^* do ligante, como mostrado na reação esquematizada a seguir [84]:



Quando o ligante é de campo fraco e/ou os ligantes não podem ser reduzidos facilmente, a redução ocorre no orbital centrado no metal (orbital $\pi_M^*(e_g)$, de simetria octaédrica). A redução será um processo eletroquimicamente irreversível, com simetria instável d^7 (baixo spin) que poderá ocasionar a dissociação do ligante [84].

Os complexos de rutênio, devido a sua eletroquímica reversível, resultado das configurações t_{2g}^6/t_{2g}^5 envolvidas no processo redox $Ru^{III/II}$ tornaram-se promissores no estudo eletroquímico. A Voltametria Cíclica é um dos métodos eletroquímicos mais utilizados para caracterizar os complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e, pode ser feito em solução aquosa, em solventes polares apróticos [94, 95], imobilizados em argila atapulgita [96], em peneiras moleculares mesoporosas [97], monocamada de ácido benzenosulfônico [98], nafion [99], entre outros. Desta forma, os potenciais $Ru(II)/(III)$ nos complexos onde os ligantes são exclusivamente compostos polipiridínicos se encontram numa faixa estreita em torno de + 1,25 V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) [84].

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar nanocristais semicondutores de CdTe/Tiol e Complexos polipiridínicos de Rutênio (II), avaliando por técnica eletroquímica e óptica o efeito da interação dos complexos na superfície dos nanocristais.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar os semicondutores nanocristalinos de CdTe, via método hidrotermal, utilizando o estabilizante ácido 3-mercaptopropiônico (MPA); bem como a mistura dos estabilizantes: ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) e L-Cisteína (CYS);
- ✓ Sintetizar o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ e o $[\text{Ru}(\text{Me-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, pelo método hidrotermal;
- ✓ Caracterizar os complexos: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{Me-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ através de técnicas espectroscópicas: espectroscopia de emissão fluorescente (PL), espectroscopia de absorção no UV-Visível (UV-Vis) e infravermelho (FTIR), espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C ; como também pela técnica eletroquímica de voltametria cíclica;
- ✓ Caracterizar os semicondutores nanocristalinos de CdTe-MPA e CdTe-MPA/Cys através de técnicas espectroscópicas: espectroscopia de absorção no UV-Visível (UV-Vis) e infravermelho (FTIR); como também pela técnica eletroquímica de voltametria cíclica;
- ✓ Investigar a interação entre os complexos polipiridínicos de Ru(II) e os nanocristais semicondutores de CdTe através de técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e pulso diferencial anódico) e óptica (absorção no UV-visível).

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados

Todos os reagentes e solventes empregados possuem grau de pureza elevado, foram adquiridos a partir de fontes comerciais e utilizados sem tratamento prévio. Estas informações estão dispostas na Tabela 1. Nos experimentos utilizou-se água deionizada.

Tabela 1: Reagentes utilizados neste trabalho, com o grau de pureza e as respectivas fontes comerciais.

Reagente	Pureza (%)	Fonte Comercial
Cloreto de Cádmio Monohidratado, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98	Sigma Aldrich
Ácido 3 – Mercaptopropiônico, MPA	≥ 99	Sigma Aldrich
L-Cisteína	≥ 97	Sigma Aldrich
Hidróxido de Sódio, $\text{NaOH}_{(s)}$,	PA	Vetec
Telúrio em pó, $\text{Te}_{(s)}$, ~200 mesh	99,8	Sigma Aldrich
Cloreto de Rutênio (III) Hidratado, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	Sigma Aldrich
2,2'-bipiridina	≥ 99	Sigma Aldrich
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	≥ 99	Sigma Aldrich
Hexafluorofosfato de amônio, NH_4PF_6	-	Sigma Aldrich
Acetonitrila, CH_3CN	99,8	Sigma Aldrich
Perclorato de tetrabutilamônio	≥ 99	Sigma Aldrich

3.1.1 Solução tampão

A solução tampão, pH = 8,0, foi utilizada como eletrólito suporte no estudo da interação dos complexos polipiridínicos de Ru(II) na superfície dos nanocristais semicondutores de CdTe. Foi preparada pela adição de 0,9290 g de fosfato ácido de sódio, Na_2HPO_4 , e 0,0506 g de fosfato diácido de sódio, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em 100 mL de água deionizada.

3.2 Síntese dos Semicondutores nanocristalinos de CdTe

A síntese dos nanocristais (NCs) de CdTe foi realizada em meio aquoso, e se processou em duas etapas:

A primeira etapa consistiu no preparo de uma solução precursora de cádmio. Para esta síntese foi utilizado um balão de três bocas, equipado com um condensador para refluxo, nesse aparato foi adicionada a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de MPA, com razão estequiométrica de $\text{MPA/Cd} = 1,2$; O pH da solução foi ajustado com solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH para 11,5. A solução resultante foi agitada em atmosfera inerte, N_2 , a temperatura ambiente, durante 30 minutos.

Na segunda etapa foi adicionada a solução recém preparada de NaHTe , que é precursora do telúrio em pó, à solução aquosa contendo o precursor metálico, seguida de aquecimento a temperatura de 100°C e contínua agitação [14].

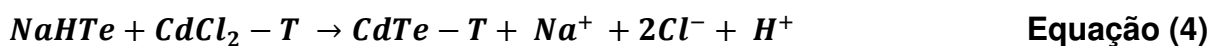
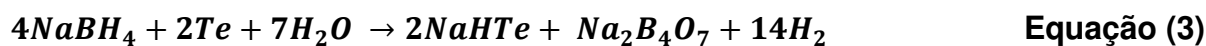
Nesta etapa utilizou-se vidraria tipo *Schlenk* [100], na qual foi adicionado o $\text{Te}_{(\text{s})}$ na proporção $0,127\text{g}/5,00 \text{ mL H}_2\text{O}$ destilada. A suspensão obtida foi agitada em atmosfera inerte, N_2 , a temperatura ambiente, durante 15 minutos. Em seguida, a solução de Borohidreto de Sódio, NaBH_4 , foi adicionada, $2,50\text{g}/5,0 \text{ mL H}_2\text{O}$ destilada; Massa em excesso em relação a do $\text{Te}_{(\text{s})}$. Essa mistura de soluções foi mantida em atmosfera inerte, N_2 , a temperatura de 80°C , durante 20 minutos – quando a solução mudou da cor violeta para incolor. Por fim, essa mesma mistura foi transferida para o balão de três bocas, que continha o MPA/Cd^{2+} , a cor mudou de incolor para laranja, sem emissão fluorescente, confirmando a formação dos nanocristais com a relação de Cd^{2+} : $0,20\text{HTe}^-$: $1,20\text{MPA}$. Uma forma mais sucinta da síntese pode ser vista na Figura 12.

Em seguida foi realizado o tratamento hidrotermal, desta forma a solução coloidal dos NCs foi colocada no tubo de teflon de 100 mL e o mesmo foi inserido dentro da autoclave de inox. A síntese foi realizada na temperatura de 100°C com o tempo de 90 minutos. Por fim, esta solução foi precipitada com 200 mL de 2-propanol, centrifugada em triplicata e o precipitado foi solubilizado em 100 mL de H_2O destilada (formando uma suspensão aquosa).

Para a síntese do CdTe-MPA/CYS foi utilizado o mesmo procedimento descrito neste procedimento, com a mesma relação do tiol/ Cd^{2+} de 1,2. A modificação foi

realizada na primeira etapa da síntese, na quantidade do estabilizante, visto que foi utilizado a mistura do MPA e da CYS, na proporção 1:1.

A rota experimental utilizada para a síntese dos nanocristais de CdTe pode ser representada pelas seguintes equações químicas [14]:



O T representa o tiol. Neste trabalho foi utilizado o tiol MPA e a mistura do MPA com CYS.

Uma representação da interação entre *quantum dots* de CdTe e os estabilizantes tióis são mostrados na Figura 11.



Figura 11: Representação da interação do QDs CdTe com o estabilizante MPA (A) e com a mistura de estabilizantes MPA e CYS (B).

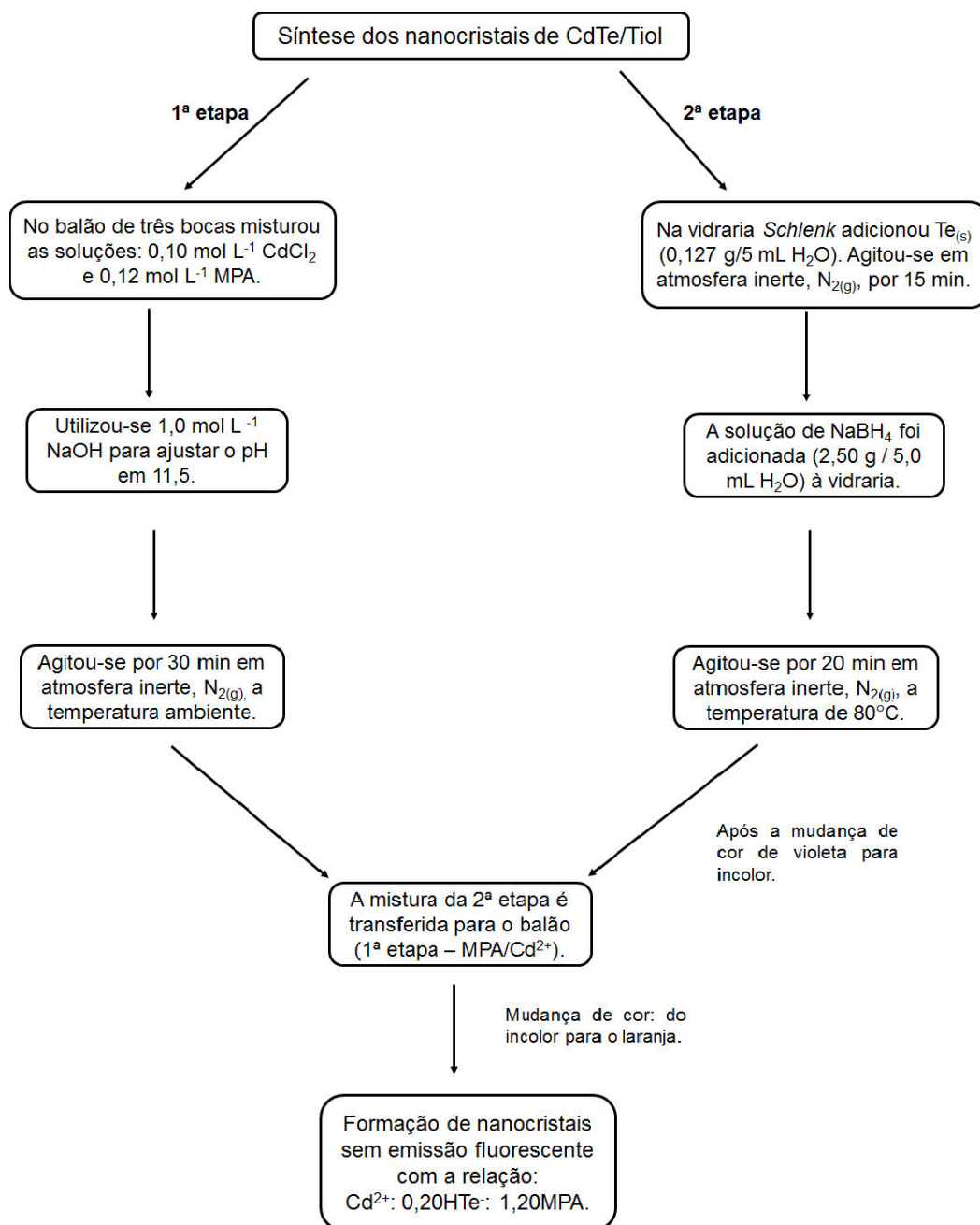


Figura 12: Fluxograma simplificando a síntese dos nanocristais de CdTe-Tiol.

3.3 Síntese dos Complexos Polipiridínicos de Ru(II)

O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ foi obtido através da adição de 0,0875 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e 0,2807 mmol do ligante 2,2'-bipiridina em 10,0 mL de água deionizada, com proporção de 1:3 (íon do metal: ligante polipiridínico). A mistura foi colocada no tubo de teflon de 20 mL e o mesmo foi inserido na autoclave de inox. A síntese foi realizada a temperatura de 170°C com duração de 72h. A solução obtida, de coloração marrom avermelhada, foi resfriada até temperatura ambiente. Gotas da solução saturada de hexafluorofosfato de amônio foram adicionadas para que ocorresse a precipitação do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$. O precipitado formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado H_2O deionizada gelada (para evitar solubilização do complexo) e éter etílico e seco em dessecador a pressão reduzida.

Para o complexo $[\text{Ru}(\text{Me-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ foi realizado o mesmo procedimento citado acima. As estruturas dos complexos sintetizados neste trabalho são mostradas na Figura 13.

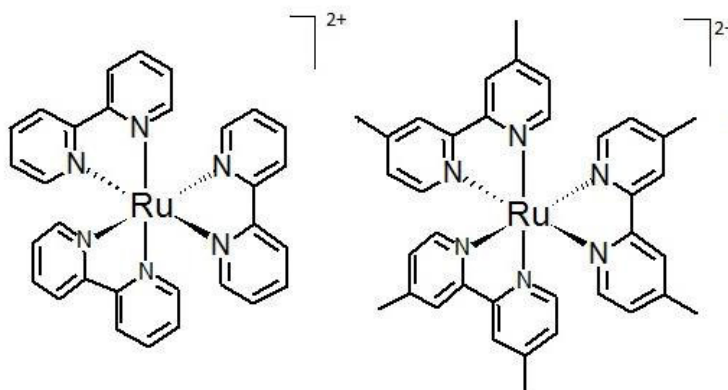


Figura 13: Estrutura dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{Me-bpy})_3]^{2+}$ sintetizados pelo método hidrotermal. (bpy = 2,2'-bipiridina e Me-bpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina).

3.4 Interação dos Complexos Polipiridínicos de Ru(II) com QDs de CdTe

3.4.1 Estudos por Espectroscopia de Absorção no UV-Visível

O experimento consistiu no estudo por espectroscopia de absorção no UV-Visível da interação formada pelos *quantum dots* de CdTe-MPA e o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, em solução aquosa. Foi utilizado o método das variações contínuas (Método de Job) [101]. As soluções foram preparadas pela mistura das soluções de ambos componentes de igual concentração ($4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), no intervalo de fração molar de CdTe-MPA de 0 a 1, em intervalos de 0,1.

3.4.2 Estudos por Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial Anódico

A interação dos complexos polipiridínicos de Ru(II) na superfície dos nanocristais semicondutores de CdTe foi estudada através da técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial (PDV) anódico. De forma a analisar a interação entre os complexos e os *quantum dots* quando a concentração de uma espécie permanece fixa e a outra espécie sofre variação. Os experimentos foram realizados em solução tampão de pH = 8,0.

Primeiramente, a técnica de voltametria cíclica e pulso diferencial anódico foi realizada para a interação mantendo a concentração fixa do nanocristal CdTe-MPA ($0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$) e variando a concentração do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ em 50 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os dados das demais interações, estão dispostas nas Tabelas 2 e 3. Para facilitar a visualização foram utilizados nomenclaturas, como Ru-1 e Ru-2 para representar os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{Me-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, respectivamente. Como também, CdTe-CYS sendo abreviação do *quantum dot* CdTe-MPA/CYS. Conforme informações no rodapé das Tabelas. A Tabela 2 apresenta as concentrações em $\mu\text{mol L}^{-1}$ das composições das interações utilizando CdTe-MPA e os dois complexos Ru-1 e Ru-2. Da mesma forma, a Tabela 3 dispõe das concentrações em $\mu\text{mol L}^{-1}$ das composições utilizando CdTe-MPA/CYS (nomeado como CdTe-CYS) e os dois complexos Ru-1 e Ru-2.

Tabela 2: Informações do estudo da interação entre os complexos polipiridínicos de Ru(II) e os nanocristais semicondutores de CdTe-MPA.

Composição 01		Composição 02		Composição 03	
Fixo	Variando	Fixo	Variando	Variando	Fixo
Ru-1* [†]	CdTe-MPA*	CdTe-MPA*	Ru-2* ^{††}	CdTe-MPA*	Ru-2* ^{††}
50	-	0,17	-	-	50
50	0,065	0,17	0,11	0,065	50
50	0,13	0,17	0,22	0,13	50
50	0,20	0,17	0,33	0,20	50
50	0,26	0,17	0,44	0,26	50
50	0,33	0,17	0,66	0,33	50
50	0,39	0,17	0,99	0,39	50
50	0,46	-	-	0,46	50
50	0,52	-	-	-	-
50	0,59	-	-	-	-
50	0,65	-	-	-	-
50	0,72	-	-	-	-
50	0,78	-	-	-	-

* A quantidade de cada composição está em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

[†] O Ru-1 está representado o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$.

^{††} O Ru-2 está representado o complexo $[\text{Ru}(\text{Me-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$.

Tabela 3: Informações do estudo da interação entre os complexos polipiridínicos de Ru(II) e os nanocristais semicondutores de CdTe-MPA/CYS.

Composição 04		Composição 05		Composição 06		Composição 07	
Fixo	Variando	Fixo	Variando	Fixo	Variando	Fixo	Variando
Ru-2* ^{††}	CdTe-CYS* [°]	CdTe-CYS* [°]	Ru-2* ^{††}	CdTe-CYS* [°]	Ru-1*	Ru-1*	CdTe-CYS* [°]
20	-	0,20	-	0,17	-	50	-
20	0,024	0,20	0,11	0,17	0,2	50	0,024
20	0,047	0,20	0,22	0,17	0,4	50	0,047
20	0,071	0,20	0,33	0,17	0,6	50	0,071
20	0,094	0,20	0,44	0,17	0,8	50	0,094
20	0,12	0,20	0,61	0,17	1,0	50	0,12
20	0,14	0,20	0,77	0,17	1,3	50	0,14
-	-	0,20	0,94	0,17	1,7	50	0,19
-	-	-	-	0,17	2,1	50	0,24
-	-	-	-	-	-	50	0,28
-	-	-	-	-	-	50	0,38
-	-	-	-	-	-	50	0,47
-	-	-	-	-	-	50	0,56
-	-	-	-	-	-	50	0,66

* A quantidade de cada composição está em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

[†] O Ru-1 está representado o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$.

^{††} O Ru-2 está representado o complexo $[\text{Ru}(\text{Me-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$.

^{°°} CdTe-CYS está representado os QDs CdTe-MPA/CYS.

3.4 Equipamentos

3.4.1 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis):

As medidas foram realizadas em células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, utilizando-se espectrofotômetro *Varian Cary 100*. Na região de 400-700 nm, em temperatura ambiente. Todas as medidas foram realizadas, usando como referência, uma solução (branco), não contendo a espécie analisada.

3.4.2 Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL)

Os espectros de emissão fluorescente foram adquiridos no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em colaboração com o Prof. Dr. Severino Alves Júnior. Foi utilizado um espectrofluorímetro *Fluorolog-3* (Horiba Jobin Yvon Inc.) com lâmpada de xenônio de 450 W, equipado com um monocromador grade dupla na excitação e na posição da emissão no UV-Vis (Ultravioleta-Visível), monocromador grade única na posição de emissão no infravermelho próximo (NIR); Fotomultiplicadores Hamamatsu R928P e H10330A-755 foram utilizados nas faixas do UV-Vis e NIR, respectivamente.

3.4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros infravermelhos foram obtidos utilizando-se amostras na forma de pastilhas de KBr, em um instrumento *Varian 640*, com resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de 4000-400 cm⁻¹ e 32 acumulações.

3.4.4 Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato/galvanostato *Autolab PGSTAT 100*. Foi empregada uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos. O eletrodo de carbono vítreo (Área = 3,0 mm²) foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e o eletrodo Ag/AgCl como de referência. A solução eletrolítica (10 mL) contendo os analitos foram purgadas por 5 minutos com N_{2(g)} antes de cada medida.

3.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 1D foram adquiridos no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) em colaboração com o Prof. Dr. Anderson Barison. As amostras foram dissolvidas em acetona deuterada e transferida para o tubo de RMN de 5 mm. Todos os experimentos foram obtidos em um espectrômetro *Bruker Avance III 600* operando a 14,1 Tesla, observando o núcleo de ^1H a 600,13 MHz e o núcleo de ^{13}C a 150,90 MHz, equipado com uma sonda de 5 mm com detecção inversa quadrinuclear e gradiente no eixo z. Os deslocamentos químicos foram calibrados em relação ao sinal do TMS (δ 0,0 ppm).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações dos Nanocristais de CdTe

4.1.1 Caracterização Espectroscópica

Os espectros eletrônicos de absorção e de emissão para os nanocristais de CdTe-CYS e CdTe-MPA, obtidos com 90 minutos de síntese são mostrados na Figura 14. Em detalhe, são mostradas as imagens das amostras em suspensão quando submetidas à iluminação UV (esquerda) comparadas à luz ambiente (direita).

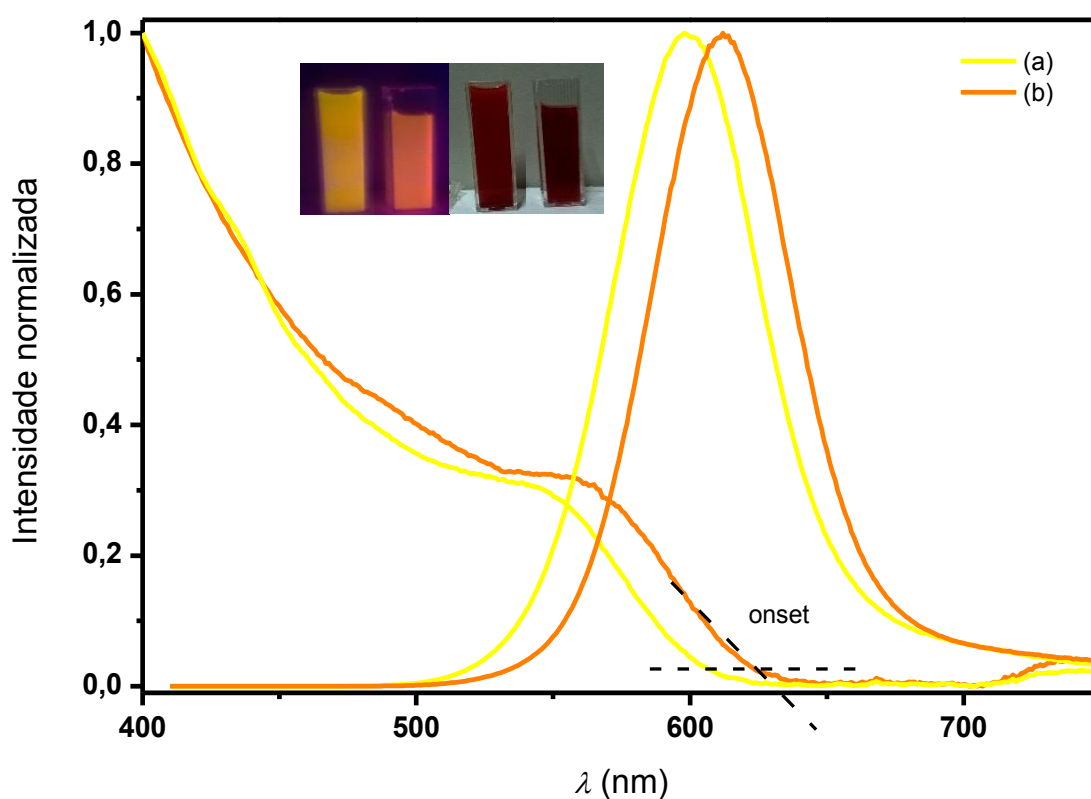


Figura 14. Espectros de absorção e emissão de alíquotas de nanocristais (NCs), em solução aquosa de (a) CdTe-CYS e (b) CdTe-MPA retiradas no tempo de 90 min da síntese hidrotermal ($\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm). O *onset* do espectro de absorção é utilizado para calcular o *band gap* do nanocristal. **Detalhe:** Nanocristais de CdTe-MPA e CdTe-CYS à luz natural (direita) e excitada sob luz UV-365 nm (esquerda).

As amostras apresentam apenas uma banda de absorção, e essa se encontra em comprimento de onda menor que a banda de absorção *onset* do *bulk* em 826 nm ($E_g = 1,57 \text{ eV}$ a 300 K) [102, 103]. Primeiramente, a presença de apenas uma banda indica que não há uma grande concentração de defeitos na superfície que podem ser detectadas espectroscopicamente. Neste caso, a presença de uma alta densidade de estados de armadilha pode aprisionar os portadores de carga, liberando energia em processos não radiativos, em maiores comprimentos de onda em relação ao *band edge* das nanopartículas [104]. Quanto a posição da banda, o fato de ocorrer em uma energia maior que descrita para o CdTe *bulk* indica a ocorrência de confinamento quântico [33, 105-107], sugerindo que de fato foram obtidos nanocristais.

A banda de absorção dos nanocristais (Figura 14) está relacionada à transição óptica do primeiro estado excitado $1S_e - 1S_h$ (banda de valência-banda de condução) [107]. A combinação de uma ampla faixa de absorção e estreito espectro de fotoluminescência (PL), sugere uma alta qualidade e estreita distribuição dos nanocristais e, boas propriedades de fluorescência, sendo de especial interesse nas aplicações [108].

Os valores dos *band gaps* ópticos podem ser estimados a partir dos *onsets* das absorções dos materiais (Figura 14), como também pelo comprimento de onda máximo de emissão do espectro fotoluminescente. O *onset* na banda de absorção é encontrado a partir da extrapolação até o eixo da abcissa de uma reta tangente a banda de absorção. Os valores encontrados dos comprimentos de onda foram convertidos em valores de energia (eV) pela relação de Planck (Equação 5).

$$E_g = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 5}$$

Onde h é a constante Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), ν é a frequência de onda, c é a velocidade da luz no vácuo ($3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e λ é o comprimento de onda (nm). Vale salientar que 1 eV equivale a $1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$. Desta forma, os valores dos *band gaps* ópticos a partir dos *onsets* das bandas de absorção dos nanocristais de CdTe-MPA e do CdTe-CYS foram 1,97 e 2,03 eV, respectivamente. Os *band gaps* estimados pelas bandas de emissão foram 2,03 eV para o CdTe-MPA e 2,07 eV para o CdTe-CYS.

As imagens das amostras em suspensão aquosa apresentam-se na cor vermelha sob luz ambiente (cor complementar à absorvida) e com emissão amarela para o CdTe-CYS e laranja para o CdTe-MPA, sob luz UV (revelando a cor correspondente

ao comprimento de onda emitido). Em geral, esta iluminação das amostras é feita tanto para verificar se de fato foram obtidos nanocristais (logo após a síntese), pela presença da emissão, quanto para se ter uma ideia qualitativa do tamanho obtido dos nanocristais de CdTe, antes das análises propriamente ditas do tamanho. Isto é possível pois há amplos relatos na literatura [17, 27, 34] que as cores emitidas pelo CdTe variam na sequência verde \rightarrow amarelo \rightarrow laranja \rightarrow vermelho, com o aumento do tamanho, varrendo o espectro de 500 a 830 nm [29]. No entanto, é possível perceber o ligeiro deslocamento para maiores comprimentos de onda, tanto no espectro de absorção quanto de emissão, ao variar o agente passivante, indicando o crescimento das partículas.

Devido ao efeito da dependência do tamanho às propriedades ópticas, o tamanho é um importante parâmetro no desenvolvimento dos *quantum dots*. O tamanho pode ser exatamente determinado por medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) [109–111]. No entanto, Peng et al [112] correlacionaram o diâmetro D (nm) das nanopartículas de CdS, CdSe e CdTe ao comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$), da banda de absorção fundamental dos nanocristais ($1S_e - 1S_h$), através da equação empírica mostrada abaixo.

$$D = (9.813 \times 10^{-7}) \lambda_{m\acute{a}x}^3 - (1.715 \times 10^{-3}) \lambda_{m\acute{a}x}^2 + (1.006) \lambda - 194.84 \quad \textbf{Equação (6)}$$

De forma que, a correlação entre os comprimentos de onda de absorção máxima, $\lambda_{m\acute{a}x}$, com os diâmetros (D) das partículas está disposta na Tabela 4.

Tabela 4: Valores dos diâmetros das partículas, comprimentos de absorção e de emissão, como também largura a meia altura (FWHM) dos nanocristais no tempo, t, de 90 min e temperatura de T=100 °C.

QD	t (min)	D (nm)	λ_{emi} (nm)	λ_{abs} (nm)	FWHM (nm)
CdTe-MPA	90	3,1	612	565	58
CdTe-CYS	90	3,0	598	546	63

A relação de distribuição de tamanho de nanopartículas pode ser avaliada através da medida do índice FWHM. Gaponik et al. [56] sintetizaram nanocristais de CdTe estabilizados com tióis, fazendo a precipitação seletiva de tamanho a fim de aumentar a eficiência quântica de fotoluminescência e melhorar a distribuição do tamanho das

nanopartículas. De forma que o nanocristal de CdTe-TGA apresentou FWHM entre 38 a 52 nm, sendo mais estreita que a solução inicial (antes da precipitação seletiva) que foi de 46 a 56 nm. El-sadek et al. [107] sintetizaram CdTe-MPA por rota química coloidal, utilizando telureto de potássio e cloreto de cádmio como materiais precursores, por refluxo da mistura reacional a 90°C e 6h, sob condições atmosféricas. A largura a meia altura (FWHM) do espectro de luminescência foi 69 nm. Comparando com os dados obtidos neste trabalho, é possível inferir uma boa monodispersão das nossas nanopartículas com FWHM de 58 e 63 nm, para o CdTe-MPA e CdTe-CYS, respectivamente.

O coeficiente de extinção molar dos nanocristais, ϵ , é fortemente dependente do diâmetro do nanocristal, Equação 7. [112]:

$$\epsilon = 10043.(D)^{2,12} \quad \text{Equação (7)}$$

Em que, ϵ e D , são respectivamente, coeficiente de extinção molar e diâmetro da partícula dos nanocristais, na faixa de 1-9 nm.

A determinação do coeficiente de extinção molar dos nanocristais é importante para as medidas das concentrações, e esta foi feita através da Lei de Lambert-Beer, Equação 8, tendo como referência a concentração de 1 mol = $6,21 \times 10^{23}$ partículas por litro.

$$A = \epsilon.c.l \quad \text{Equação (8)}$$

Sendo, respectivamente: A , ϵ , c e l , absorvância, coeficiente de extinção molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), concentração molar dos nanocristais (mol L^{-1}) e comprimento do caminho da luz ao passar pela cubeta (cm). Embora este cálculo seja baseado em fórmulas empíricas, este procedimento simplifica a determinação da concentração mol por litro dos nanocristais na dispersão. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores calculados do coeficiente de absorção molar da concentração em relação ao tempo de síntese de 90 minutos.

QDs	t (min)	ϵ ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	C (mol L^{-1})
CdTe-MPA	90	110.547,838	$2,5 \cdot 10^{-5}$
CdTe-MPA/CYS	90	103.124,183	$4,7 \cdot 10^{-5}$

4.1.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos MPA puro, CdTe-MPA e CdTe-CYS são mostrados na Figura 15. A banda larga entre 3412 e 3425 cm^{-1} corresponde aos efeitos combinados da vibração de alongamento do grupo OH e deformação da água [70]. No espectro do MPA puro (Figura 15(a)) observa-se bandas características da deformação axial (ν) de S-H, em 2650 e 2570 cm^{-1} . No entanto, nos espectros dos *quantum dots* (Figura 15(b) e (c)) não são evidentes estas bandas, o que evidencia que os agentes passivantes ligaram-se através da ligação coordenada entre o átomo de S e Cd [113].

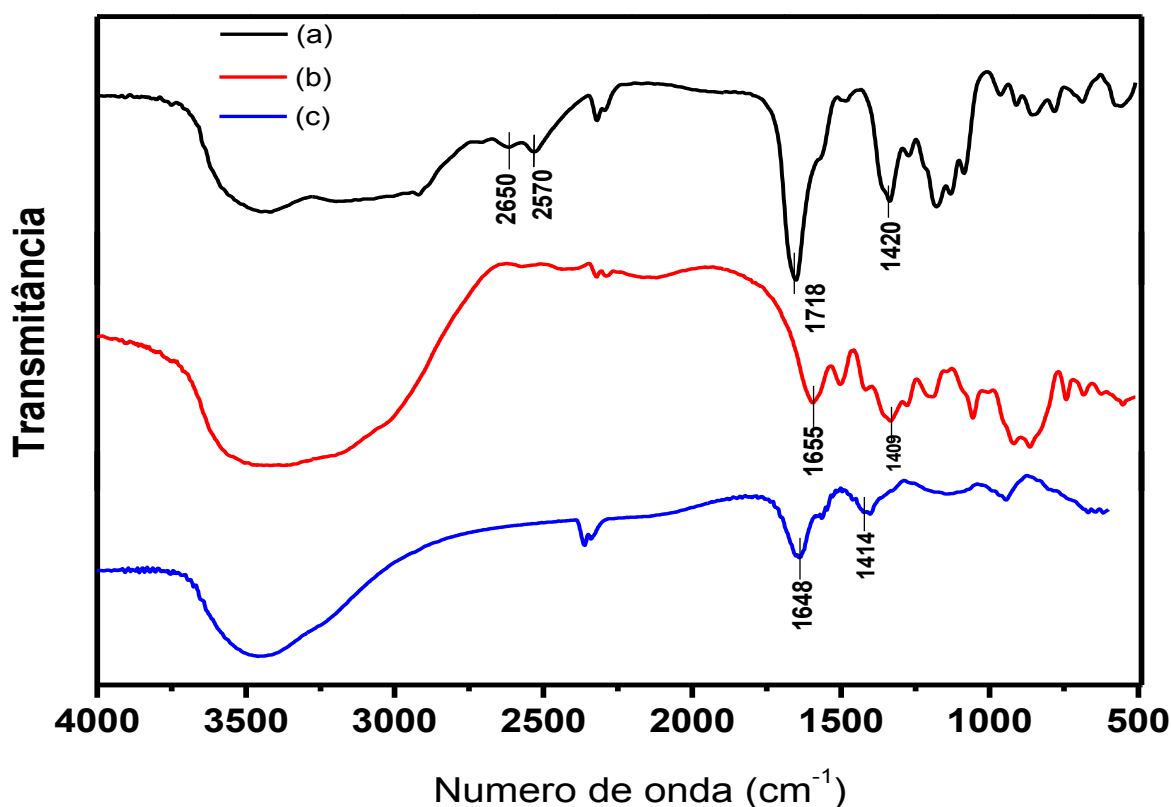


Figura 15: Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier. **(a)** MPA puro; **(b)** CdTe-MPA e **(c)** CdTe-CYS.

As frequências de estiramento características do ânion carboxilato (COO^-), relacionadas as vibrações ν_{ass} e ν_{s} , ocorrem em 1655 e 1409 cm^{-1} para o CdTe-MPA (Figura 15(b)) e em 1648 e 1414 cm^{-1} para o CdTe-CYS (Figura 15(c)), respectivamente. Estas bandas ocorrem devido à desprotonação do grupo carboxílico

($\nu_{\text{C=O}}$, 1728 cm^{-1} e $\delta_{\text{C-O-H}}$, 1420 cm^{-1}) da molécula de ligante em pH 11,5 [107], o pH utilizado na síntese dos nanocristais.

4.1.3 Caracterização Eletroquímica dos Nanocristais de CdTe

O comportamento eletroquímico dos nanocristais tem sido explorado, embora em menor grau quando comparado as propriedades ópticas. No entanto, os dados eletroquímicos podem complementar a interpretação das propriedades espectroscópicas dos nanocristais, e fornece informações sobre sua composição, dimensões e propriedades químicas da superfície [32, 39, 62, 63-65, 69, 114].

Na Figura 16 são mostrados os voltamogramas cíclicos e os voltamogramas de pulso diferencial dos nanocristais de CdTe-MPA e CdTe-CYS. O comportamento eletroquímico dos dois nanocristais – o CdTe passivado com MPA e com a mistura de MPA/CYS, em solução tampão de pH = 8,0 – são semelhantes, visto que apresentam três picos de oxidação (A_1 , A_2 e A_3) e dois picos de redução (C_1 e C_2) característicos dos *quantum dots*.

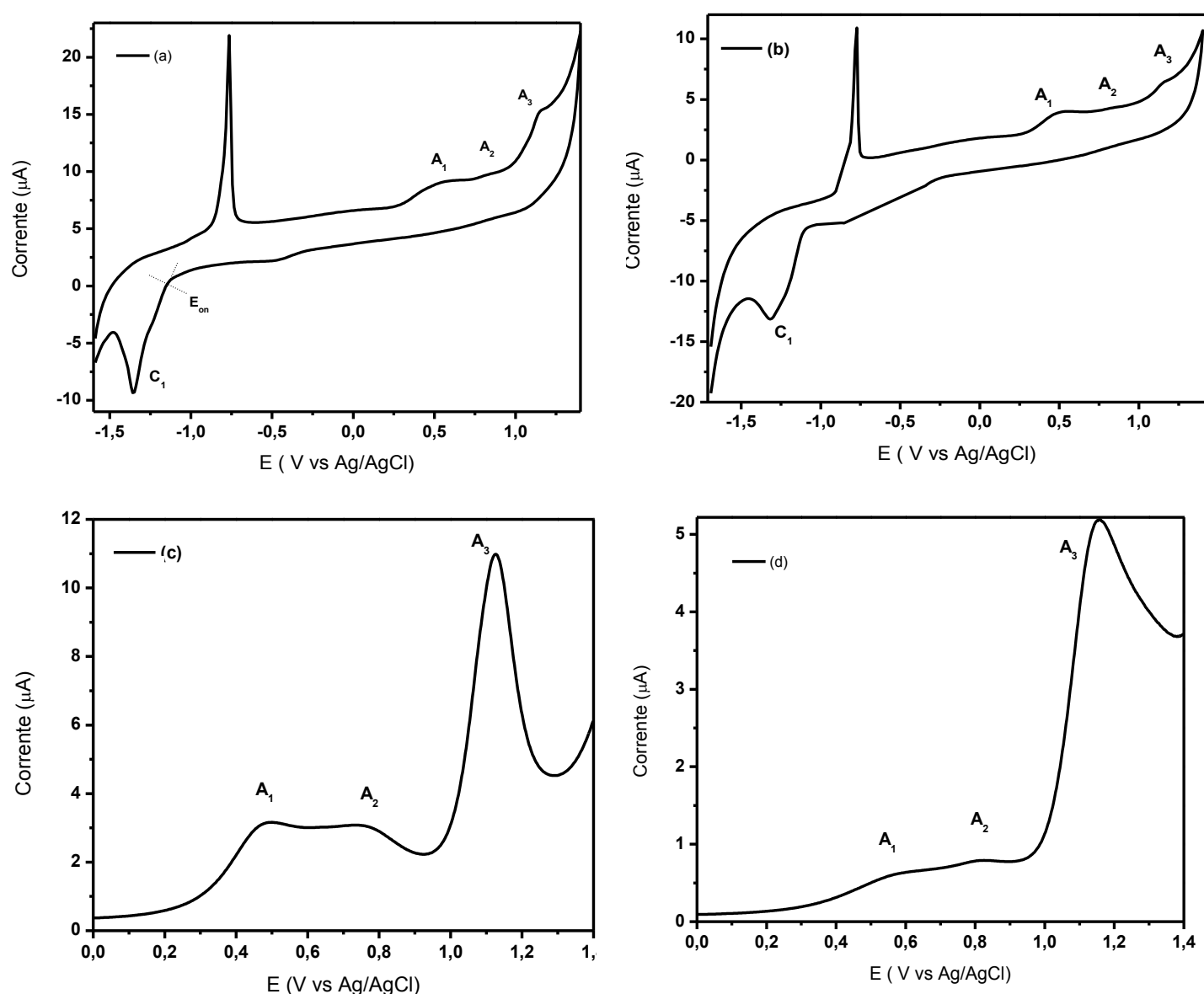
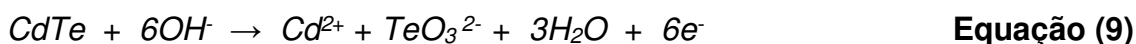


Figura 16: (a) Voltamogramas Cíclicos dos nanocristais de CdTe-MPA e (b) CdTe-CYS, $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão pH = 8,0, a 20 mV s^{-1} , a temperatura ambiente. (c) Voltamograma de Pulso Diferencial anódico dos nanocristais de CdTe-MPA e (d) CdTe-CYS, $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão pH = 8,0, a 20 mV s^{-1} , a temperatura ambiente. E_{on} = Potencial do *onset*.

O primeiro pico de oxidação, marcado como A_1 , é observado em +0,53 e +0,47 V (vs. Ag/AgCl), para o CdTe-MPA e CdTe-CYS, respectivamente, e pode ser atribuído aos defeitos da superfície. Estes defeitos são associados às ligações erráticas da superfície [39]. O segundo pico de oxidação, A_2 , aparece em +0,83 e

+0,88 V sendo relacionado a oxidação do CdTe, no nanocristal passivado com a mistura MPA/CYS e apenas com o MPA, respectivamente; o pico em A₃ (+1,16 V) pode ser associado a oxidação do estabilizante MPA. Por fim, o pico de redução em C₁, -1,36 e -1,32 V, está associado a redução eletroquímica dos produtos de oxidação dos QDs de CdTe, que estão em natureza metálica, conforme mostra a Equação 9 [69].



Credi e colaboradores [32], estudaram eletroquimicamente nanocristais de CdTe de vários diâmetros e a partir dos potenciais encontraram os valores de *band gaps* para cada amostra. A resposta eletroquímica do CdTe, com vários diâmetros, mostrou que o pico A₁ deslocou-se para potenciais mais positivos, no entanto o pico A₂ moveu-se levemente para potenciais menos positivos. O pico de redução, C₁, deslocou-se para potenciais menos negativos com o aumento do diâmetro do nanocristal. Desta forma, a separação entre A₁ e C₁ foi pequena para ser correlacionada como a energia de *band gap*, como também não estava de acordo com o efeito do confinamento quântico, assim o pico A₁ foi assegurado como oxidação dos defeitos da superfície.

Os picos de redução e oxidação, C₁ e A₂, respectivamente, são relatados como a injeção de elétrons (E_{red}) e buracos (E_{ox}) nas bandas de condução e valência. Desta forma, como relatado acima, através da voltametria cíclica é possível determinar os *band gaps* eletroquímicos (E_{ele}) a partir da diferença entre A₂ (E_{ox}) e C₁ (E_{red}). Estes dados complementam a técnica de espectroscopia óptica, provendo informações das diferenças energéticas entre os estados eletrônicos. [32, 115]. Os dados extraídos dos voltamogramas e os referidos *band gaps* eletroquímicos e ópticos são mostrados na Tabela 6. Os valores de *onsets* foram encontrados a partir da interseção de duas retas no início do pico de oxidação (A₂) e no de redução (C₁), conforme modelo mostrado na Figura 16(a).

Tabela 6: Dados relacionados aos potenciais de oxidação e redução, *band gap* óptico e eletroquímico dos nanocristais de CdTe.

	CdTe-CYS		CdTe-MPA	
	<i>Onset</i>	Pico	<i>Onset</i>	Pico
E_{ox} (V)	+0,73	+0,88	+0,72	+0,83
E_{red} (V)	-1,15	-1,32	-1,14	-1,35
E_{ele} (V)	+1,88	+2,20	+1,86	+2,18
E_{op} (eV)	+2,03	+2,07	+1,97	+2,03

É esperado que o *band gap* eletroquímico tenha uma energia ligeiramente maior que o óptico devido à energia de interação coulombica, $J_{e,h}$, total do par elétron-buraco, como mostrado na Equação 2 ($\Delta E_{op} = \Delta E_{el} - J_{e,h}$) [32]. Desta forma, os valores extraídos dos *onsets* dos picos de oxidação e redução não obedecem esta relação. Como também, os altos valores dos *band gaps* quando comparados com o *bulk* (1,54 eV) demonstram o efeito do confinamento quântico.

Nas Figuras 17 **A** e **B** são analisados os comportamentos eletroquímicos dos nanocristais de CdTe nos voltamogramas de potencial de circuito aberto (E_{oc}) na direção negativa (Figura 17 **(b)**) e na direção positiva (Figura 17 **(c)**). É possível perceber, tanto para o CdTe-MPA quanto para o CdTe-CYS, a presença do pico C₂, de forma mais nítida, na condição que se inicia para a direção negativa, pode estar relacionado a redução de íons metálicos livres que não estão associados a oxidação dos QDs, conforme foi mostrado no trabalho desenvolvido por Khene et al. [69], no qual utilizou nanocristais de CdTe passivados com ácido tioglicólico (TGA) e conjugados com o complexo tetra-amino ftalocianina de níquel.

Os dois picos de redução, C₁ e C₂, são relacionados na literatura à redução de Te^{4+} [70], provenientes da oxidação dos nanocristais de CdTe (Equação 09). O pico C₂ é atribuído a redução de Te^{4+} para Te^0 , e o pico C₁ a redução de Te^0 para Te^{2-} . A ausência do pico C₁ no voltamograma iniciado para a direção negativa confirma o fato que este pico está relacionado a redução dos produtos da oxidação dos *quantum dots* de CdTe.

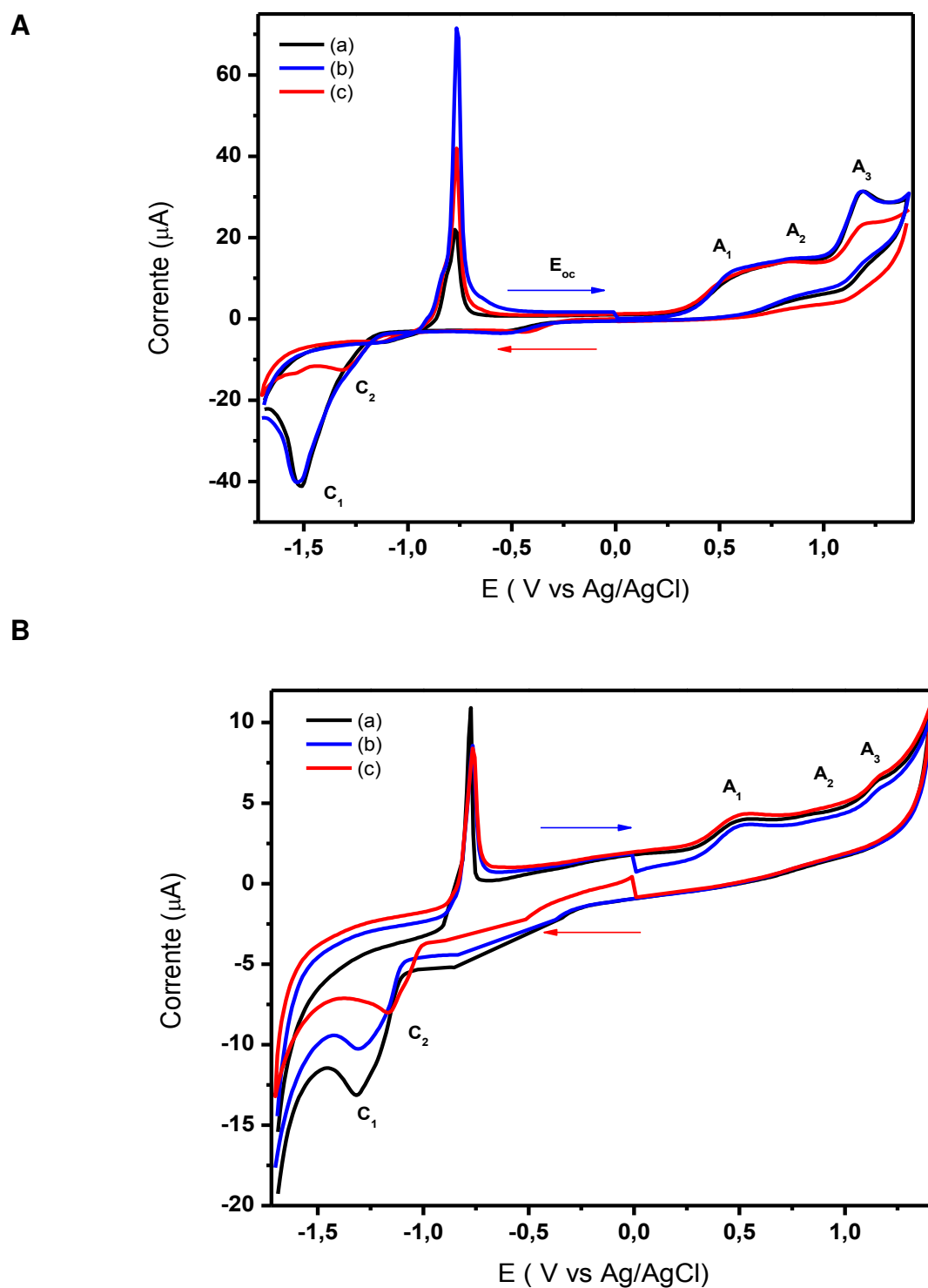


Figura 17: Voltamogramas Cíclicos dos nanocristais **A** – CdTe-CYS e **B** – CdTe-MPA, $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão pH = 8,0, a 20 mV s^{-1} , a temperatura ambiente. **(a)** Ciclo fechado. **(b)** Primeira varredura na direção do potencial negativo ($0 \rightarrow -1,7 \text{ V}$). **(c)** Primeira Varredura na direção do potencial positivo ($0 \rightarrow +1,4 \text{ V}$). E_{oc} = Potencial do circuito aberto.

Para investigar as possibilidades de adsorção, voltamogramas cíclicos dos *quantum dots* CdTe com diferentes velocidades de varredura, entre 20 e 300 mV s^{-1} são apresentados na Figura 18A e B. O gráfico dos valores das correntes dos picos A_2 e C_1 *versus* a raiz quadrada das velocidades de varredura ($v^{1/2}$) também são mostrados. As correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) foram determinadas pela extrapolação das respectivas linhas de base, dos picos, até os interceptos das alturas máximas das correntes.

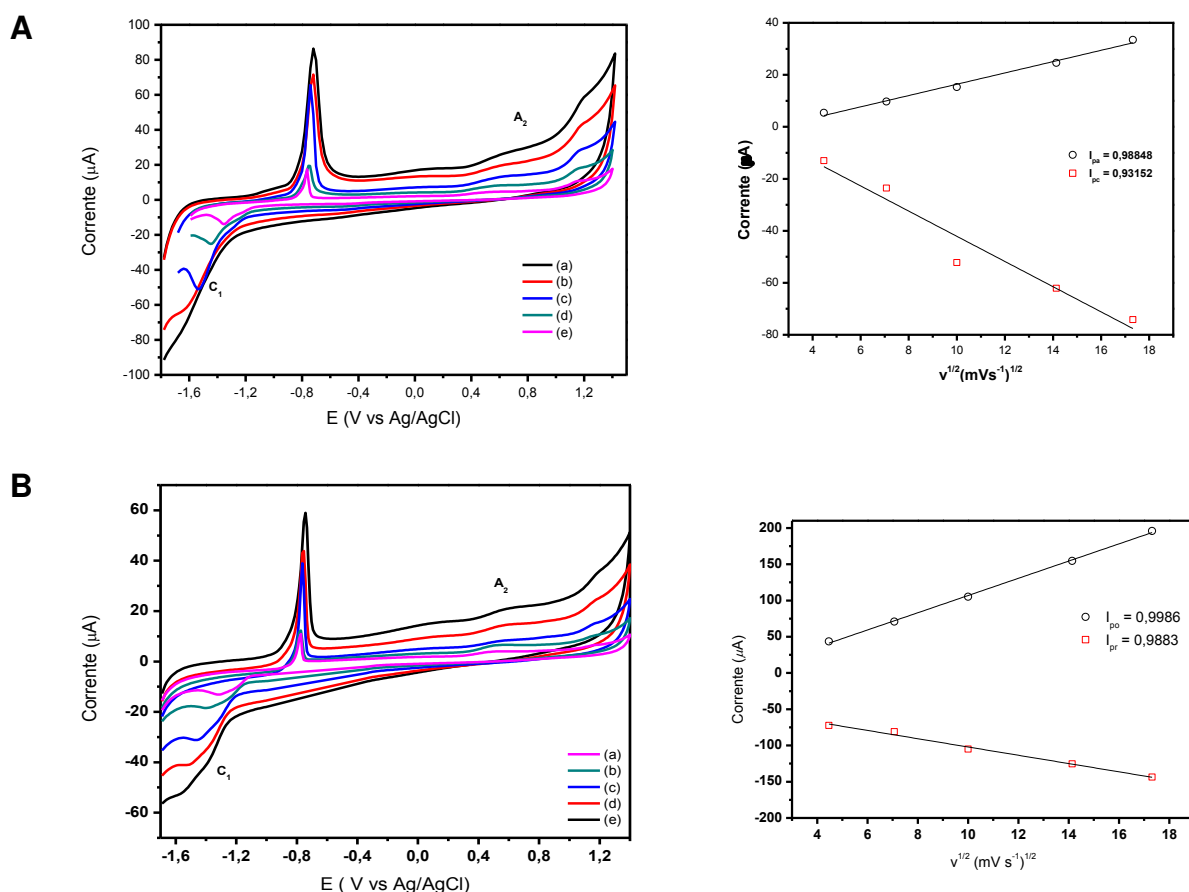


Figura 18: Voltamogramas Cíclicos dos nanocristais **A** CdTe-CYS e **B** CdTe-MPA, 1,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão pH 8,0, a temperatura ambiente, em diferentes velocidades, (a) 20, (b) 50, (c) 100, (d) 200, (e) 300 mV s^{-1} . Gráfico dos valores das correntes de A_2 e C_1 versus a raiz quadrada da velocidade também são mostrados.

Através desses resultados é possível extrair informações adicionais do processo redox envolvendo os nanocristais. Observa-se que com o aumento da velocidade ocorre um deslocamento do pico de redução para potenciais mais negativos e do pico de oxidação para potenciais mais positivos. A corrente máxima

dos potenciais (oxidação e redução) é linear à raiz quadrada da velocidade de varredura, e este dado aponta um forte indício para *efeitos cinéticos*, sugerindo que o picos redox são obtidos por difusão dos *quantum dots* em solução, em vez das espécies estarem adsorvidas nos eletrodos [68].

4.2. Caracterização do Complexo Polipiridínico de Rutênio

4.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Para avaliar a formação dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{Me-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, (nomeados neste trabalho como Ru-1 e Ru-2), primeiramente foi realizada a caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, como mostrado nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Os espectros dos ligantes bipyridínicos (Figura 19 (a) e Figura 20 (a)) mostram picos de estiramento para o carbono na hibridização sp^2 em valores maiores que 3000 cm^{-1} . Adicionalmente, o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, por possuir o grupo metila como substituinte, apresenta banda, também de fraca intensidade, em 2918 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-H [116].

A deformação angular no plano das ligações C-H ocorre entre 1300 e 1000 cm^{-1} . A deformação de C-H aromático, fora do plano, é observada na região entre 900 e 690 cm^{-1} . Essas absorções apresentam altas intensidades resultantes do forte acoplamento entre os átomos de hidrogênio adjacentes [116].

As bandas referentes à deformação axial de C=C e C=N do anel da bipiridina são observadas em 1617 e 1641 cm^{-1} , respectivamente. O composto ainda exibe uma banda intensa em 843 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-F}}$), atribuído ao contra íon PF_6^{2-} .

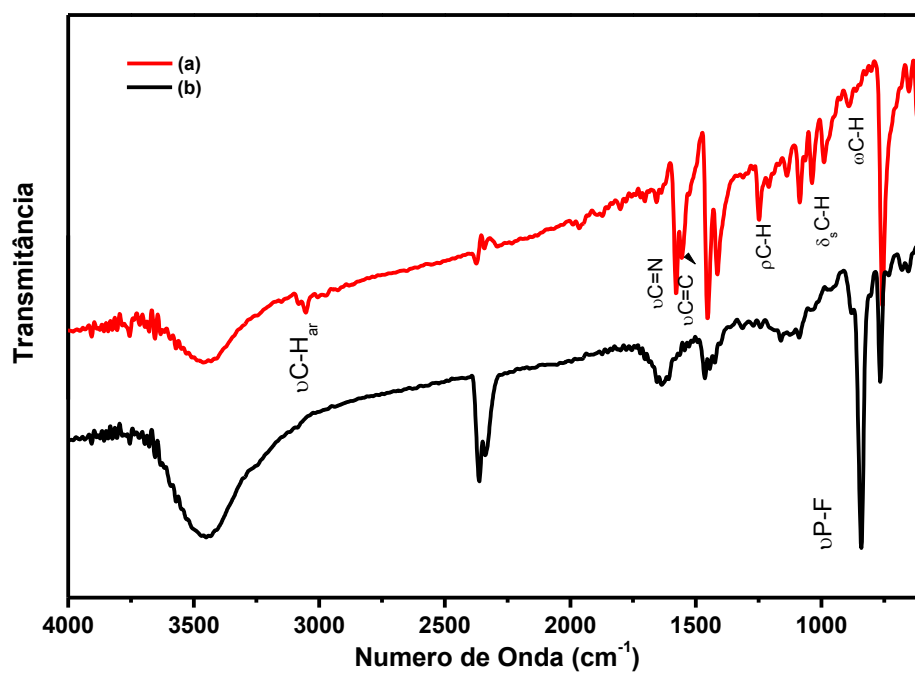


Figura 19: Espectro de infravermelho do complexo (a) do ligante 2,2'- bipyridina e o (b) complexo Ru-1, obtido a temperatura ambiente, em pastilha de KBr

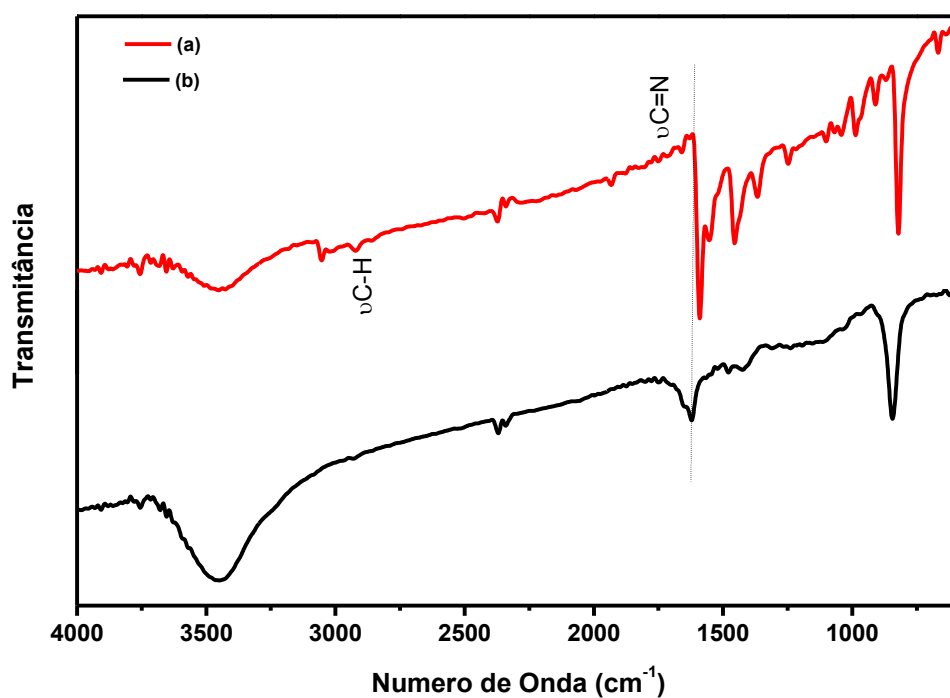


Figura 20: Espectro de infravermelho do ligante (a) 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina e do (b) complexo Ru-2 , obtido a temperatura ambiente, em pastilha de KBr.

Tabela 7: Atribuições das frequências de estiramento das bandas características dos ligantes bipyridínicos nos espectros de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}).

Atribuição	Me-bpy	Bpy
$\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$	3054	3054
$\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$	2925	-
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$	1590	1582
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N})$	1553	1552
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$	1453	1452
$\rho(\text{C-H})$	1253	1251
$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$	1102	1140
	-	1090
	1043	1041
$\tau(\text{C-H})$	986	-
$\omega(\text{C-H})$	901	885

4.2.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção no UV-visível

Através do espectro de absorção na região do UV-visível dos complexos Ru-1 e Ru-2 (Figura 21) é possível observar as principais transições eletrônicas envolvidas nos orbitais dos ligantes e do metal, o que confere um forte indicativo para a formação do complexo.

Os espectros de absorção foram obtidos em acetonitrila, apresentam três bandas com elevados coeficientes de absorvidade ($\epsilon = 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e estão localizados na região ultravioleta. Estas bandas são atribuídas à Transições entre Ligantes (TL) $\pi \rightarrow \pi^*$ característicos dos ligantes polipiridínicos. A banda de absorção no visível é atribuída à transição de Transferência de Carga Metal-Ligante (TCML) em que um elétron localizado no orbital d, do metal, é promovido para um orbital π^* centrado no ligante [87].

As bandas observadas como ombros em 326 e 354 nm são referentes as transições d-d. Sendo caracterizadas pelo desdobramento dos orbitais d do íon metálico, frente a interações eletrostáticas dos ligantes, e essas transições são proibidas por Laporte [117], dessa forma possuem baixos valores de coeficiente de extinção molar.

É possível observar também que as bandas do complexo Ru-2 estão deslocadas para maiores comprimentos de onda em relação ao complexo Ru-1. Isso se deve a presença do grupo metil substituindo o anel aromático, de forma que os efeitos indutivos e mesoméricos deslocam as bandas para o vermelho.

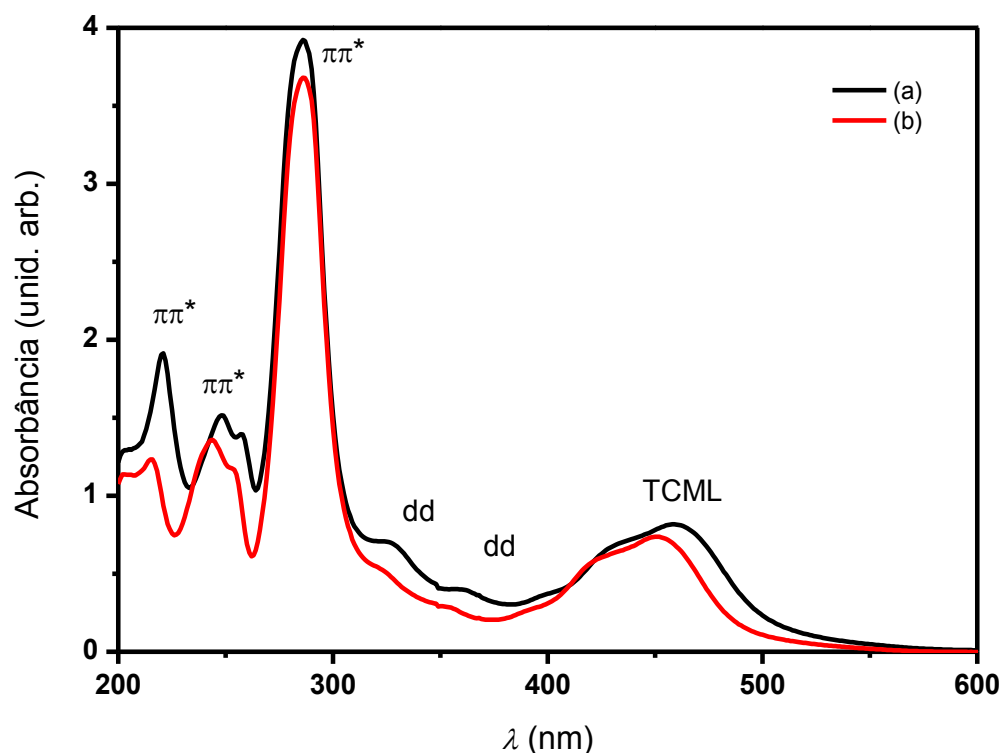


Figura 21: Espectro eletrônico na região do UV-visível dos complexos (a) Ru-2 e (b) Ru-1, em acetonitrila.

Os dados com as atribuições dos complexos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Dados espectroscópios para os complexos: 0,1 mmol L⁻¹ Ru-2 e Ru-1, em acetonitrila

Complexos	λ (nm)/ ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	Atribuições
Ru-2	220($2,4 \times 10^4$)	$\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (CL)
	247($1,9 \times 10^4$)	$\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (CL)
	285($4,9 \times 10^4$)	$\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (CL)
	329($8,7 \times 10^3$)	$\pi \rightarrow \sigma^*$ (CM)
	360($5,2 \times 10^3$)	$\pi \rightarrow \sigma^*$ (CM)
	460($1,1 \times 10^4$)	$d \rightarrow \pi_L^*$ (TCML)
Ru-1	215($2,1 \times 10^4$)	$\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (CL)
	243($2,3 \times 10^4$)	$\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (CL)
	286($6,2 \times 10^4$)	$\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ (CL)
	321($9,3 \times 10^3$)	$\pi \rightarrow \sigma^*$ (CM)
	353($5,0 \times 10^3$)	$\pi \rightarrow \sigma^*$ (CM)
	449($1,3 \times 10^4$)	$d \rightarrow \pi_L^*$ (TCML)

4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C)

A caracterização dos complexos sintetizados: Ru-1 e Ru-2, foi complementada com a obtenção dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C . Em ambos os casos, os sinais na região de prótons aromáticos, provenientes dos ligantes, são os únicos presentes no caso do Ru-1 entre 7 e 8 ppm (Figura 22). No caso do complexo Ru-2 (Figura 23), verifica-se também a presença de um sinal em campo mais alto, em 2,6 ppm, referente aos prótons dos grupos metila. Tais observações foram confirmadas pelos sinais observados nos espectros de ^{13}C (espectros não mostrados), exclusivos de núcleos de carbono em ambiente aromático (região entre 120 e 155 ppm) para o complexo Ru-1, paralelamente à presença do sinal adicional do carbono metílico em 21,2 ppm para o complexo Ru-2. Os valores encontrados para os deslocamentos químicos dos prótons e carbonos de cada complexo estão relacionados nas Tabela 9 e 10 e estão de acordo com a literatura [118, 119].

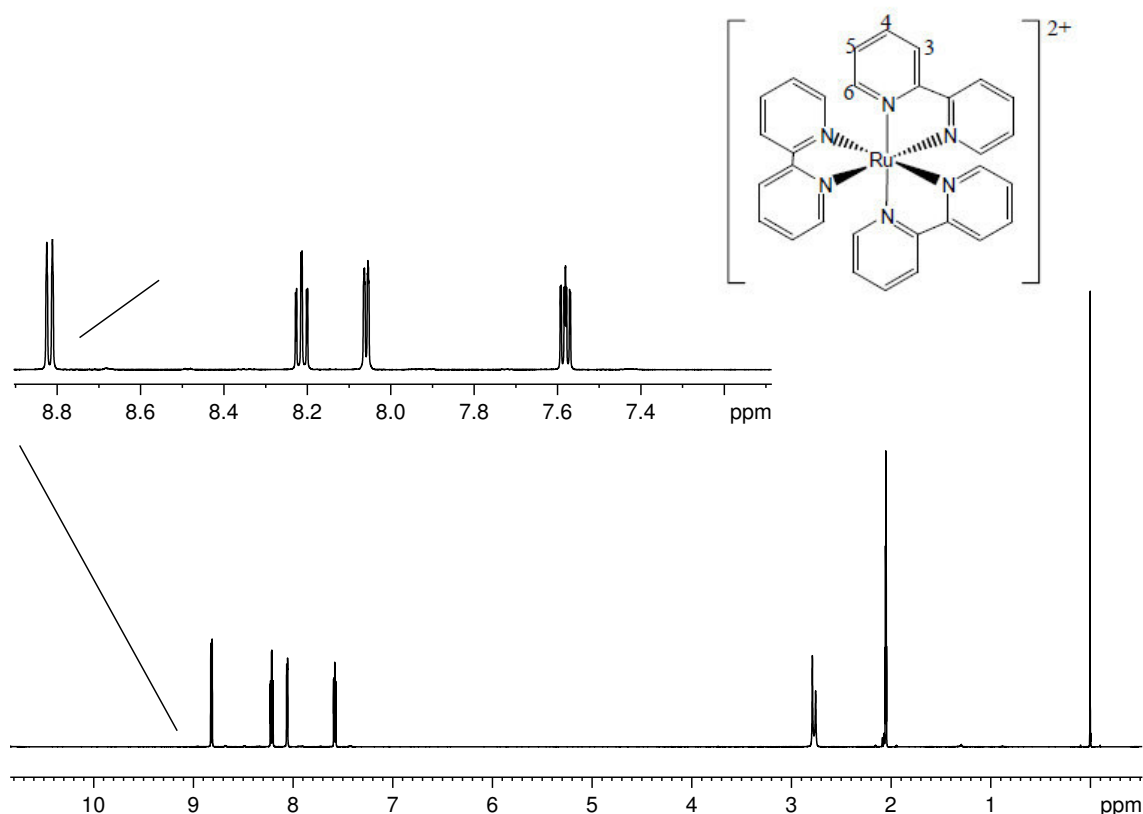


Figura 22: Espectro de RMN ^1H do complexo Ru-1 em acetona- d_6 . No topo, a expansão da região aromática

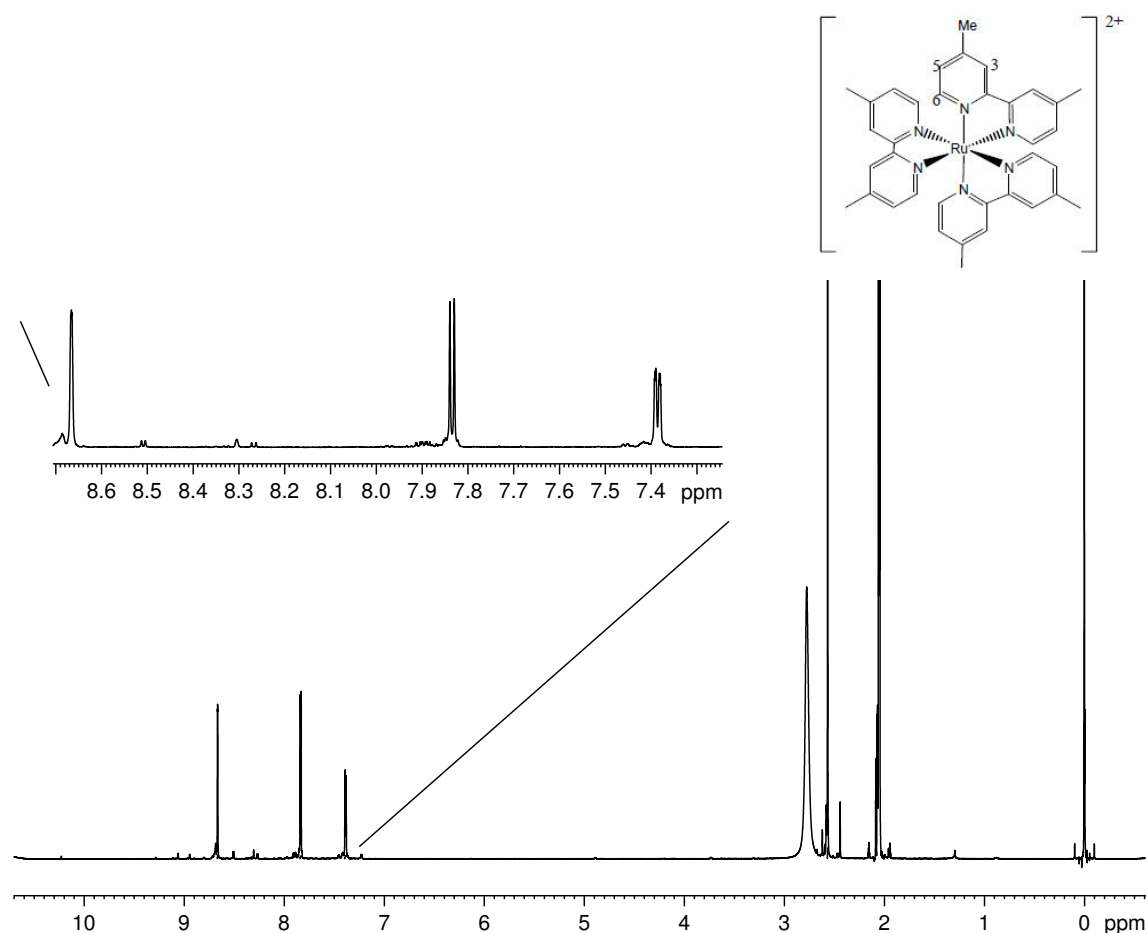


Figura 23: Espectro de RMN ^1H do complexo Ru-2 em acetona- d_6 . No topo, a expansão da região aromática.

Tabela 9: Dados espectroscópicos (600 MHz, acetona- d_6) para o complexo Ru-1.

Posição	^1H δ (mult.; J in Hz)	^{13}C δ (HSQC)
3	8,8 (dd; 8,10, 1,44 e 0,70)	125,4
4	8,2 (ddd; 8,10, 7,20 e 1,62)	139,2
5	7,5 (ddd; 7,20, 5,71 e 1,44)	128,8
6	8,0 (ddd; 5,71, 1,62 e 0,70)	152,7

Tabela 10: Dados espectroscópicos (600 MHz, acetona- d_6) para o complexo Ru-2.

Posição	^1H δ (mult., J in Hz)	^{13}C δ (HSQC)
3	8,6 (d, 1,77)	125,8
5	7,4 (dd, 5,83 e 1,77)	129,4
6	7,8 (d, 5,83)	151,7
Me	2,6 (s)	21,2

4.2.4. Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL)

Os espectros de emissão dos complexos Ru-1 e Ru-2, com excitação em 400 nm, estão mostrados na Figura 24.

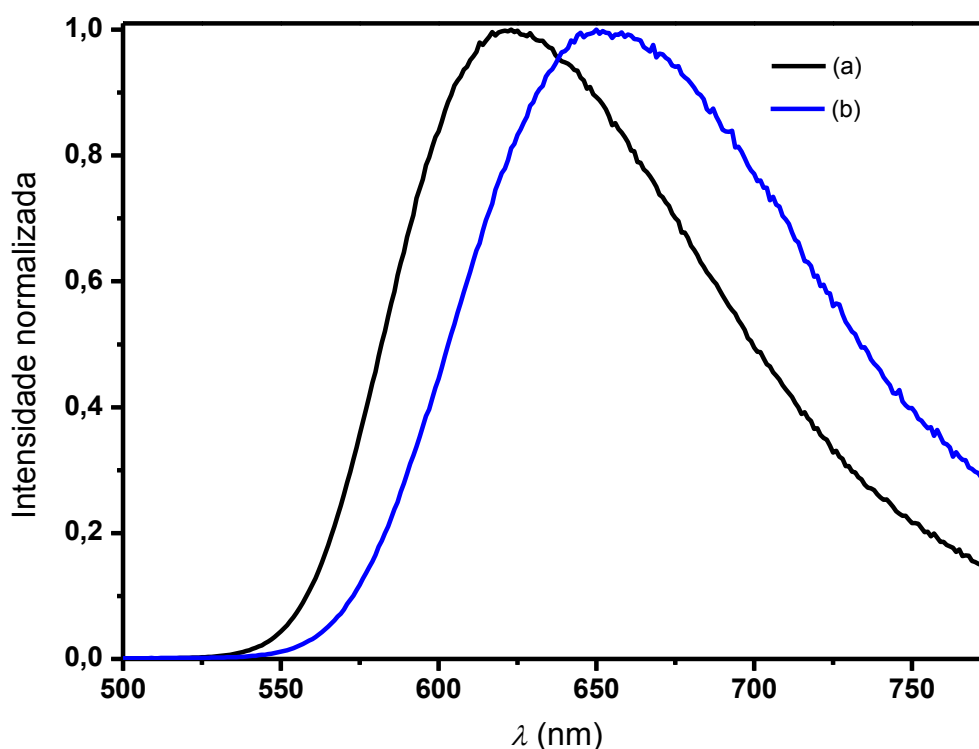


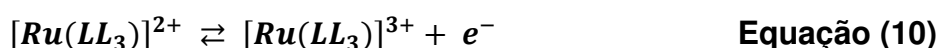
Figura 24: Espectro de Emissão do complexo (a) Ru-1 e (b) Ru-2 ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) em solução aquosa, com $\lambda_{\text{Exc}} = 400 \text{ nm}$.

Sob a irradiação nas bandas referente as transferências de carga, ambos complexos emitem luminescências intensas. As similaridades entre as luminescências sugerem essencialmente o mesmo tipo de transição eletrônica. As emissões dos complexos apresentam-se como uma banda com máximo em 622 e 652 nm para o

complexo Ru-1 e Ru-2, respectivamente. O processo de emissão é atribuído a desativação radiativa do estado excitado tripleto de menor energia $^3\text{TCML}$, o mesmo orbital envolvido na absorção. Desta forma o deslocamento para maiores comprimentos de onda na emissão do Ru-2 se deve a presença do grupo metil no anel aromático, favorecendo os efeitos indutivos e mesoméricos.

4.2.2. Caracterização por Voltametria Cíclica (VC)

A oxidação dos complexos polipiridínicos de Ru(II) geralmente envolve as transições nos orbitais centrados no metal ($\pi_M(t_{2g})$, em simetria octaédrica), com formação do complexo Ru(III) (configuração $4d^5$, baixo spin), de acordo com a Equação 10 a seguir:



Os voltamogramas dos complexos de rutênio(II) podem ser visualizados na Figura 25. As medidas foram realizadas em acetonitrila e os potenciais com referência ao eletrodo Ag/AgCl. Os voltamogramas apresentam um par de onda quase-reversível associado ao processo de oxi-redução do metal $\text{Ru}^{2+/3+}$. Os valores relacionados aos potenciais de meia-onda $E_{1/2} = ((E_{pa} + E_{pc})/2)$ (Tabela 11) estão em consonância com o trabalho desenvolvido por Santiago [120]; no qual sintetizou complexos polipiridínicos de rutênio (II) através do método desenvolvido por Piper [121].

Tabela 11: Valor de potencial de meia-onda para o complexo polipiridínico de Ru (II) em PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

Complexo	$E_{1/2}$ (V vs AgCl)
Ru-1	1,30
Ru-2	1,16

As análises de voltametria cíclica possibilitam uma comparação da densidade eletrônica do centro metálico a partir da variação dos ligantes coordenados. É observado a diminuição do $E_{1/2}$ com o aumento da basicidade (pK_a) da bipyridina nos

complexos. Desta forma, o substituinte $-\text{CH}_3$ (ligante doador σ) transfere densidade eletrônica para o metal, diminuindo o potencial do complexo Ru-2 (Figura 25C) quando comparado ao Ru-1 (Figura 25A), devido à facilidade de retirar elétrons do centro metálico, visto a maior densidade eletrônica [83].

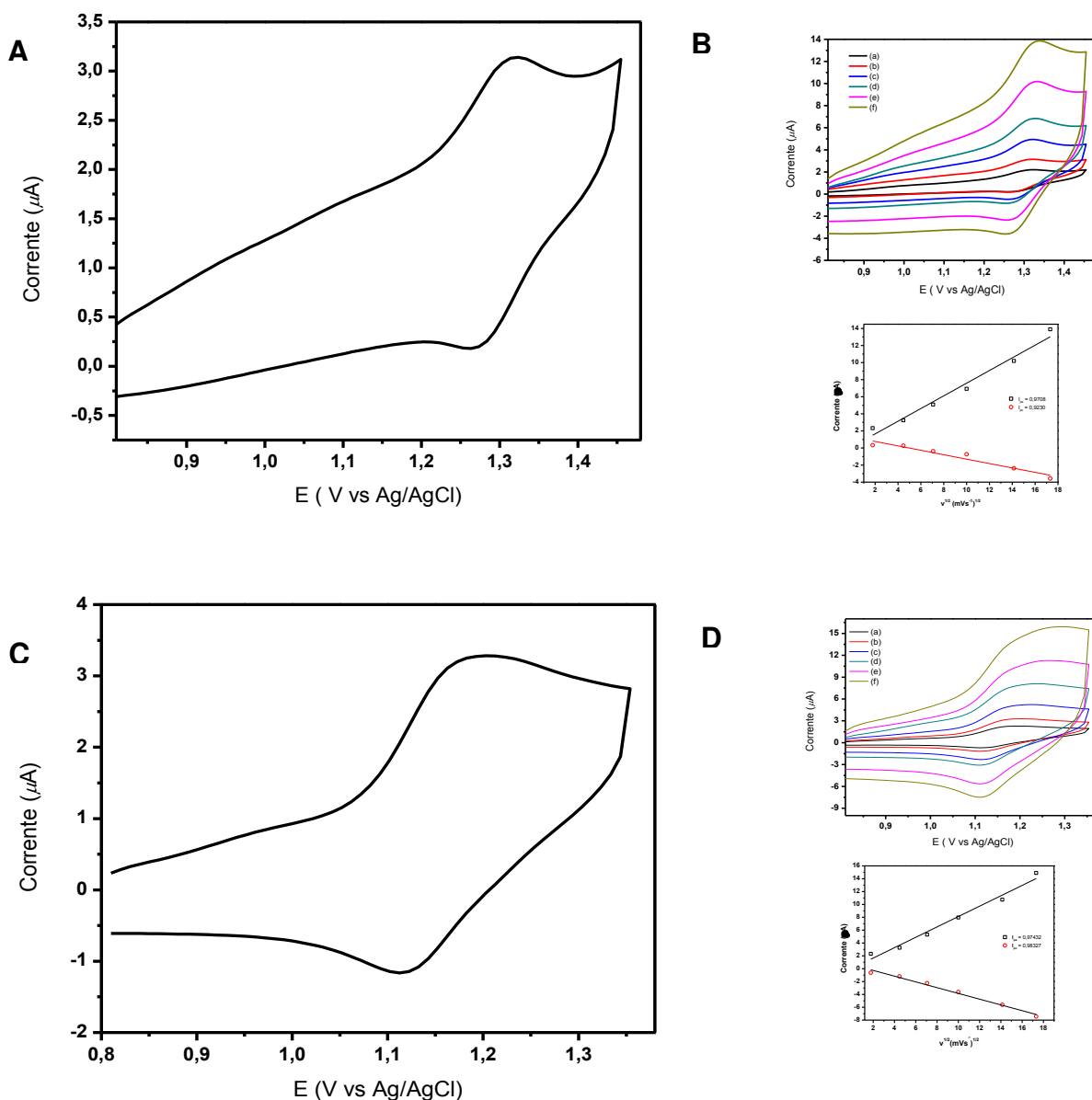


Figura 25: Voltamogramas cíclicos do complexo Ru-1 e Ru-2, $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, em acetonitrila + $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA, eletrodo de carbono vítreo. **A** Ru-1 à 20 mVs^{-1} , **B** Ru-1 em diferentes velocidades **(a)** 10, **(b)** 20, **(c)** 50, **(d)** 100, **(e)** 200, **(f)** 300 mVs^{-1} , **C** Ru-2 à 20 mVs^{-1} , **D** Ru-2 em diferentes velocidades **(a)** 10, **(b)** 20, **(c)** 50, **(d)** 100,

(e) 200, (f) 300 mV s⁻¹. Gráfico dos valores das correntes de A₂ e C₁ versus a raiz quadrada da velocidade também são mostrados.

Através dos resultados dos voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades dos complexos Ru-1 e Ru-2 (Figura 25B e Figura 25D, respectivamente) é possível extrair informações adicionais do processo redox. A corrente máxima dos potenciais (oxidação e redução) é linear à raiz quadrada da velocidade de varredura, apontando um processo de difusão.

4.3. Estudo da Interação dos Complexos Polipiridínicos de Ru(II) com Nanocristais Semicondutores de CdTe

4.3.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível

O método de Job pode ser usado para determinação de uma variedade de complexos em solução [101, 122–124]. Alguns requisitos devem ser satisfeitos para que o método de Job seja aplicável a um determinado experimento, tais como [101]:

- i) O sistema deve obedecer a lei de Beer;
- ii) A soma da concentração total dos reagentes deve permanecer constante;
- iii) Apenas um dos reagentes deve predominar em solução nas condições do experimento;
- iv) O pH e a força iônica da solução devem permanecer constantes.

Dessa forma, foi realizada a titulação espectroscópica da solução aquosa de CdTe-MPA utilizando Ru-1, sendo demonstrada na Figura 26. Na Figura 26(A) observa-se que, com o aumento progressivo da fração de CdTe, a intensidade do ombro referente à transição eletrônica banda de valência-banda de condução aumenta progressivamente, concomitantemente com o desaparecimento das absorções do complexo. Isto se deve unicamente ao aumento da concentração dos *quantum dots* de CdTe. No entanto, geralmente o método de Job envolve deslocamentos dos comprimentos de onda das absorções, caso este seja um parâmetro sensível à formação de espécies conjugadas. Para se avaliar se tais deslocamentos ocorrem no presente caso, utilizou-se de um expediente comum na análise de espectros de reflectância de semicondutores, para determinação do band gap pelo método conhecido como Tauc. Para isto, são extrapoladas retas tangentes

às inclinações antes e após o ombro, tomando-se como posição do ombro o ponto em que as retas se cruzam. Apesar de conferir somente uma estimativa, realizaram-se estas extrapolações aqui como forma de avaliar os dados e o estudo será repetido por espectroscopia de fotoluminescência e por voltametria cíclica

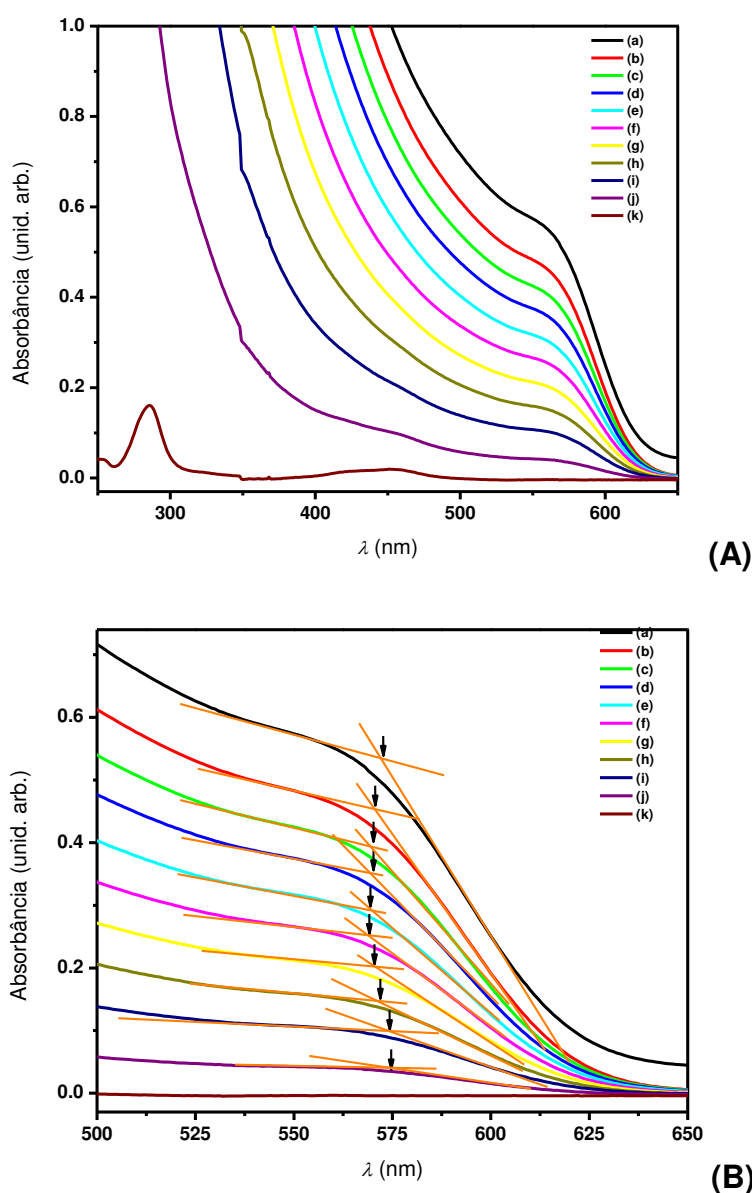


Figura 26: Titulação espectroscópica da solução de Ru-1 com contínua adição do CdTe-MPA, em água deionizada, no intervalo de fração molar de 0 **(a)** a 1 **(k)**, com intervalos de 0,1. Em (A): espectros originais; em (B) espectros com ampliação da região dos ombros do CdTe, mostrando retas tangentes às inclinações antes e após o ombro.

Aparentemente a posição do ombro se desloca para menores comprimentos de onda, a partir da fração molar 1 até a fração 0,5, voltando a se deslocar para maiores comprimentos de onda entre 0,5 e 0,1 (sendo que quanto menor a fração, mais difícil a estimativa da posição do ombro). Foi feito o gráfico de Job, que relaciona a posição do ombro com a fração molar, mostrando que o maior deslocamento ocorreu para a fração molar 0,5. Isto sugere um predomínio de espécies conjugada na estequiometria 1:1.

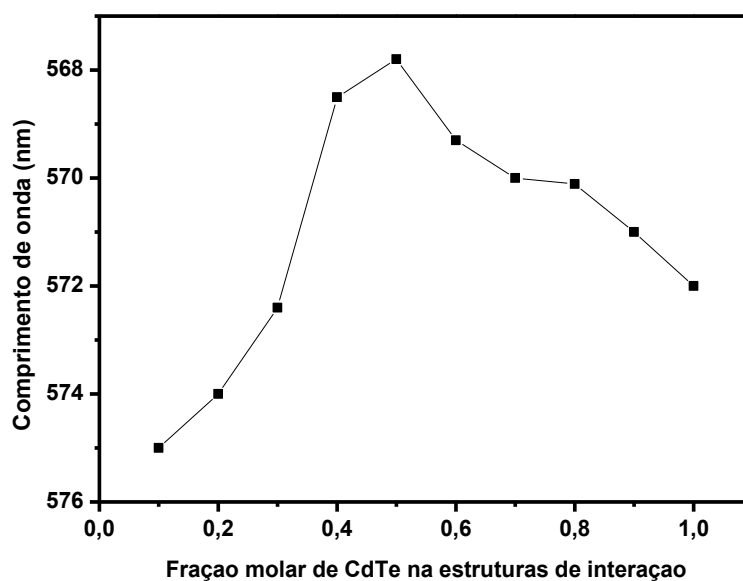


Figura 27: Gráfico de Job para o sistema CdTe-MPA e Ru-1.

Finalmente, consideramos que, apesar de fornecer uma estimativa da estequiometria, a técnica de espectroscopia no UV visível se mostrou pouco sensível à formação dos conjugados, de forma que não foi aplicado aos demais sistemas. Tal estudo será complementado por outras técnicas.

4.3.2 Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial Anódico

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma cela eletroquímica com a configuração de três eletrodos. O eletrodo de carbono vítreo foi utilizado pela vantagem no acesso a uma ampla faixa de potencial, inércia química, e baixa corrente de fundo [125]. Os potenciais do eletrodo foram registrados *versus* o eletrodo Ag/AgCl e o oxigênio foi removido do sistema por fluxo contínuo de $N_{2(g)}$.

Primeiramente, para entender o efeito dos complexos nas propriedades eletroquímicas dos *quantum dots*, foi realizado o estudo eletroquímico utilizando a voltametria cíclica (VC). O efeito do aumento da concentração do complexo, nomeado por Ru-1, na superfície do nanocristal de CdTe-MPA é observado na Figura 28.

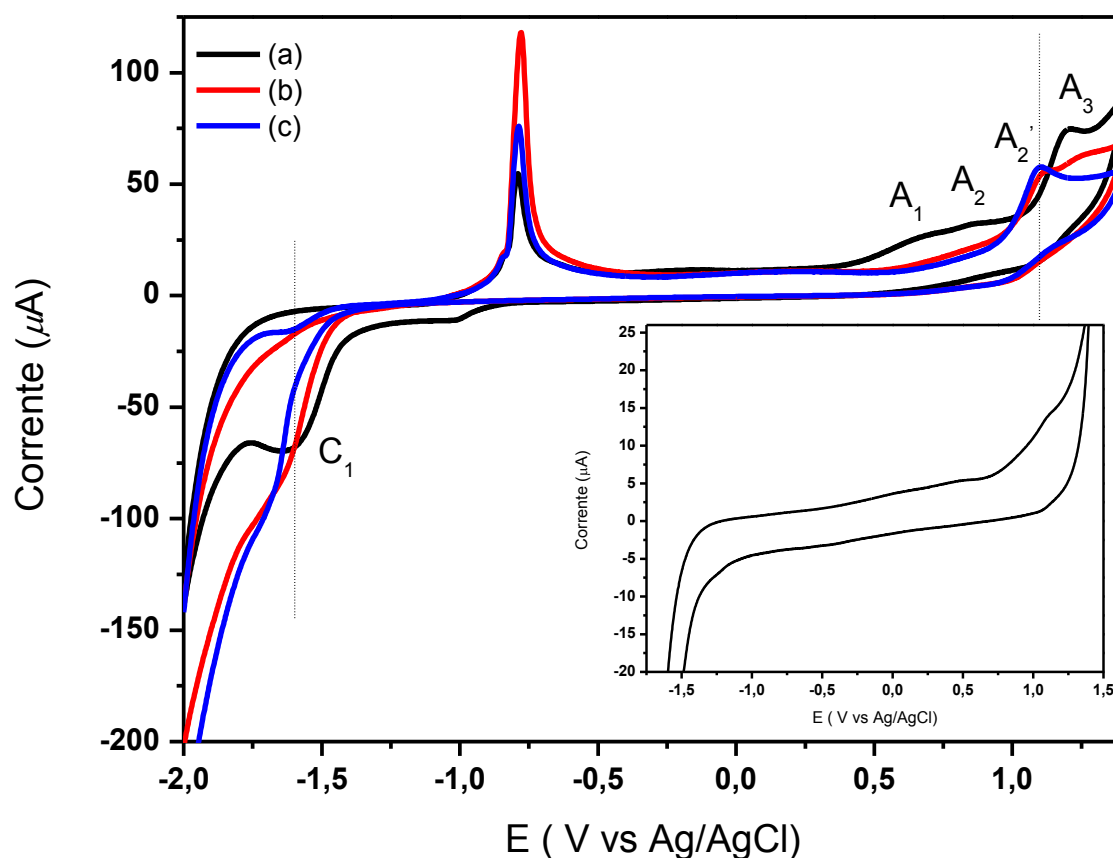


Figura 28: Voltamogramas cíclicos, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,00$, eletrodo de carbono vítreo (a) nanocristal de CdTe-MPA na concentração de $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração para o nanocristal foi fixada em $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do Ru-1 em: (b) $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, (c) $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. **Detalhe:** Complexo na concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$.

O pico de redução em -1,6 V (C_1), é mostrado na varredura no sentido do potencial negativo. O pico anódico, A_1 , em 0,66 V, é atribuído aos defeitos de estados dos QDs [39, 63]. O pico A_2 , em +0,84 V, corresponde a oxidação relacionada aos QDs.

É possível observar, com adições de soluções do complexo Ru-1 à solução do nanocristal de CdTe-MPA, que o pico A_2 , diminui sua intensidade de corrente. Em adicional, a oxidação referente ao processo redox do Ru(II)/Ru(III) é facilitada com o deslocamento para potenciais menos positivos com o aumento da concentração do complexo. Por outro lado, a intensidade do pico de oxidação A_3 (referente ao MPA) também diminui a partir das sucessivas adições do complexo; evidenciando a ocorrência de interações do complexo na superfície do nanocristal.

O pulso diferencial anódico (Figura 29) apresenta com maior nitidez as informações obtidas, onde é possível observar a diminuição do pico A_3 referente a oxidação do estabilizante, e o aumento do pico referente ao processo redox do Ru(II)/Ru(III), como também o deslocamento para menores valores de potenciais. Esses dados evidenciam interações eletrostáticas entre o complexo de rutênio e o nanocristal, que possibilitam alterações significativas em suas propriedades eletroquímicas.

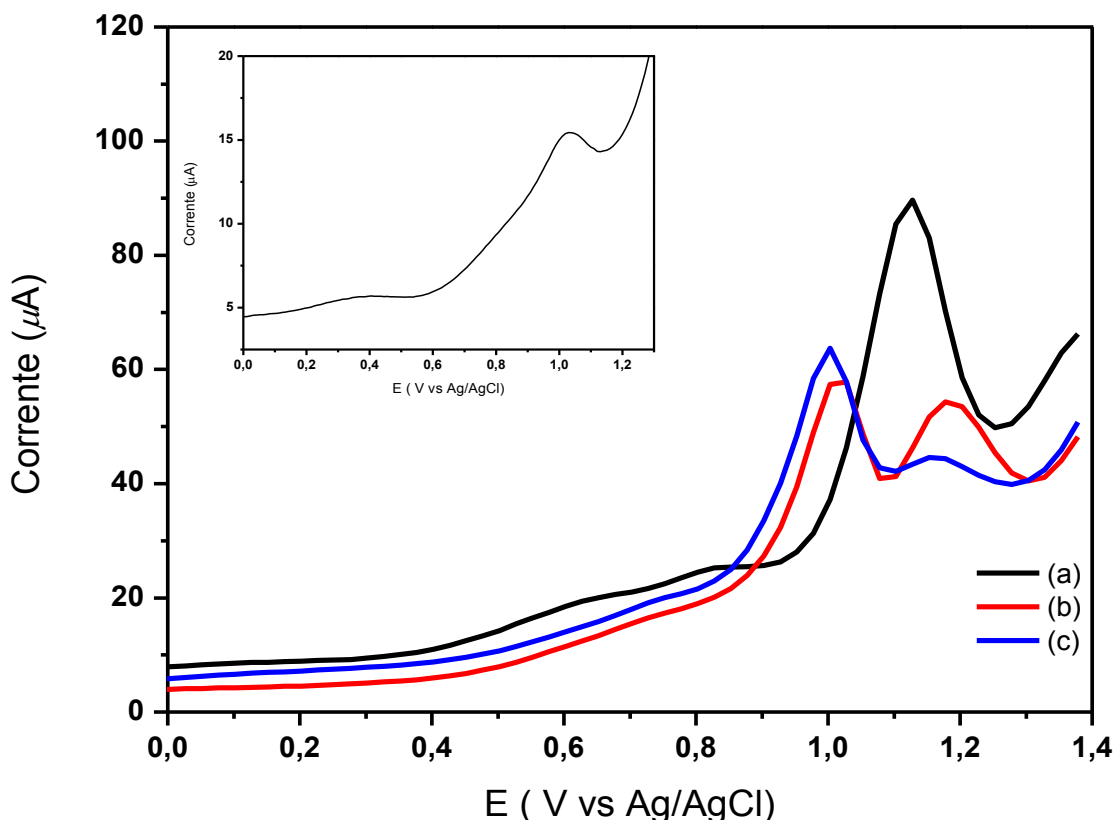


Figura 29: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,0$, eletrodo de carbono vítreo **(a)** nanocristal de CdTe-MPA na concentração de $0,17 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do nanocristal foi fixada em $0,17 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do complexo Ru-1 em: **(b)** $50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e **(c)** $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. **Detalhe:** Complexo na concentração de $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

Baseado nas informações anteriores, um estudo mais detalhado foi realizado utilizando a concentração do complexo Ru-1 fixa e variando a concentração do nanocristal de CdTe-MPA (Figura 30). Sendo possível observar o deslocamento do potencial de oxidação do complexo para menores valores ($\Delta E = 70 \text{ mV}$) na medida que aumenta a concentração do nanocristal. Adicionalmente, para o pico atribuído ao MPA, observa-se um pequeno deslocamento para maiores valores de potencial.

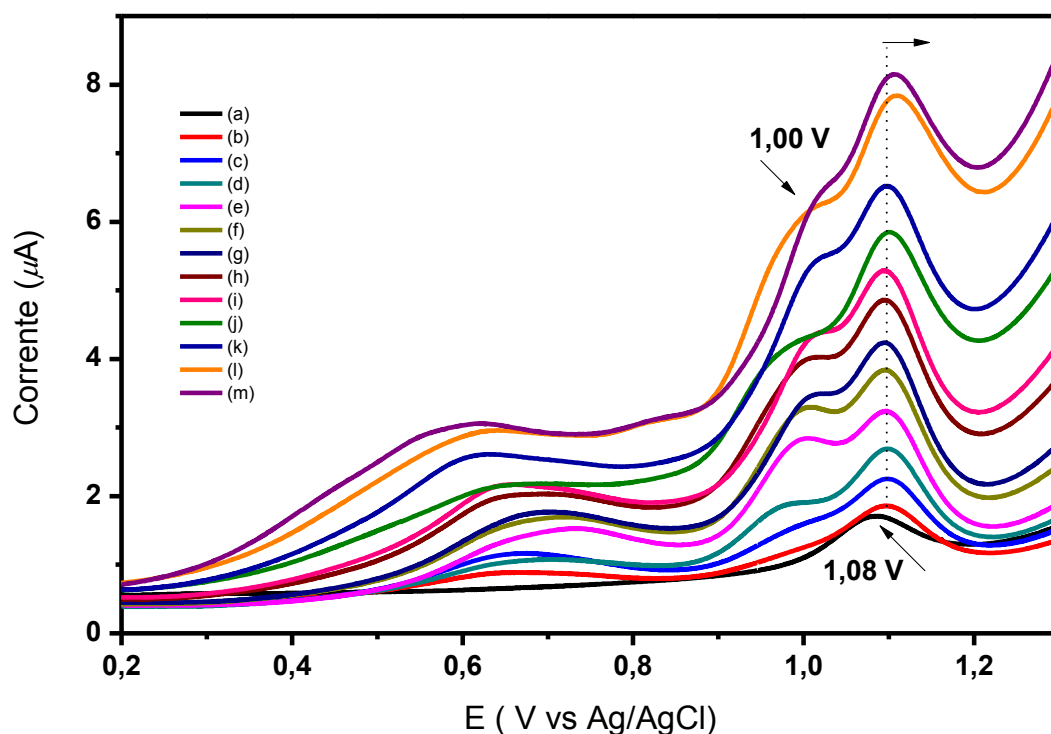


Figura 30: Pulso Diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,00$, e eletrodo de carbono vítreo **(a)** complexo Ru-1 na concentração de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração para o complexo foi fixada em $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do nanocristal de CdTe-MPA em **(b)** 0,065, **(c)** 0,13, **(d)** 0,20, **(e)** 0,26, **(f)** 0,33, **(g)** 0,39, **(h)** 0,46, **(i)** 0,52, **(j)** 0,59, **(k)** 0,65, **(l)** 0,72 e **(m)** $0,78 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 02 – composição 01.

Com o intuito de comparar o efeito da interação dos complexos com os nanocristais de CdTe-MPA, foi realizado o estudo fixando a concentração deste nanocristal e variando a concentração do complexo Ru-2 (Figura 31). O pico anódico em $+0,82 \text{ V}$ tornou-se mais nítido com o aumento da concentração do complexo, como também ocorreu deslocamento para menores potenciais de redução. Em adição é observado deslocamento para maiores valores de potenciais para a oxidação dos QDs.

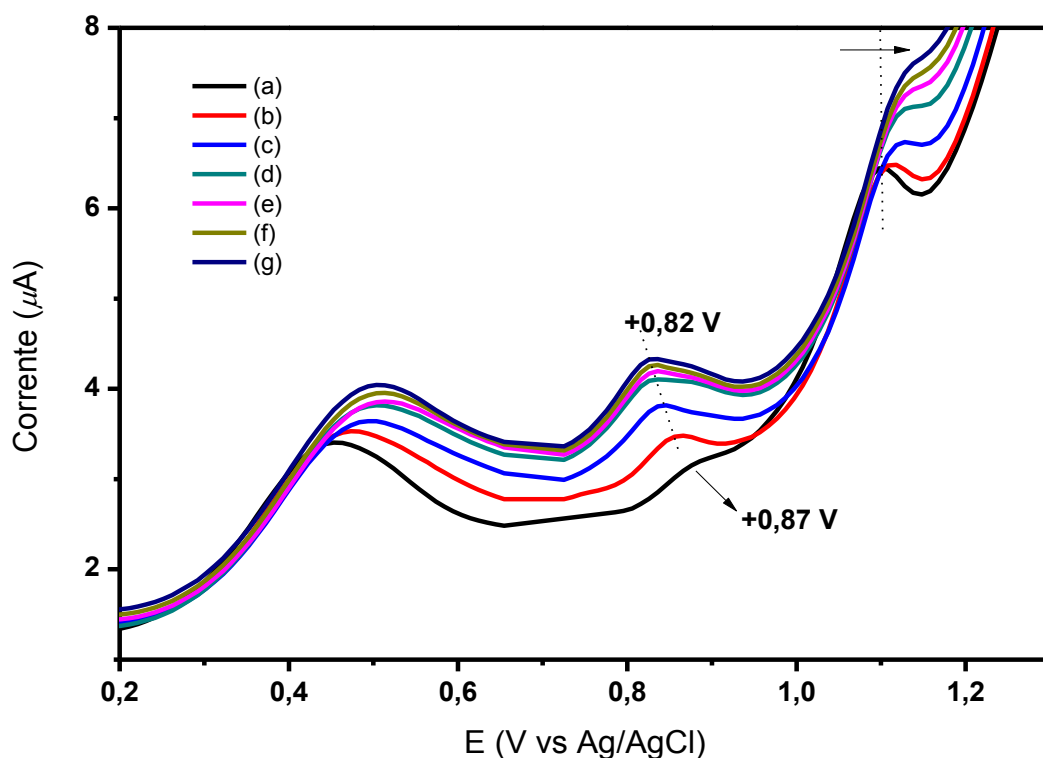


Figura 31: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,00$, eletrodo de carbono vítreo **(a)** nanocristal de CdTe-MPA na concentração de $0,17 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração para o nanocristal foi fixada em $0,17 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do complexo Ru-2 em **(b)** 0,11, **(c)** 0,22, **(d)** 0,33, **(e)** 0,44, **(f)** 0,66 e **(g)** $0,99 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme Tabela 2 – composição 02.

Em consonância ao observado no estudo anterior (Figura 31), resultados similares foram observados ao manter fixo a concentração do complexo Ru-2 e variar a concentração do nanocristal CdTe-MPA (Figura 32). O pico anódico do complexo Ru-2, em $+0,89 \text{ V}$, é deslocado para menores valores de potenciais ($\Delta E = 30 \text{ mV}$) ao ser adicionado concentrações maiores de nanocristais de CdTe-MPA, em contrapartida, o pico característico da superfície do nanocristal (passivante MPA) é deslocado para maiores valores de potenciais de oxidação.

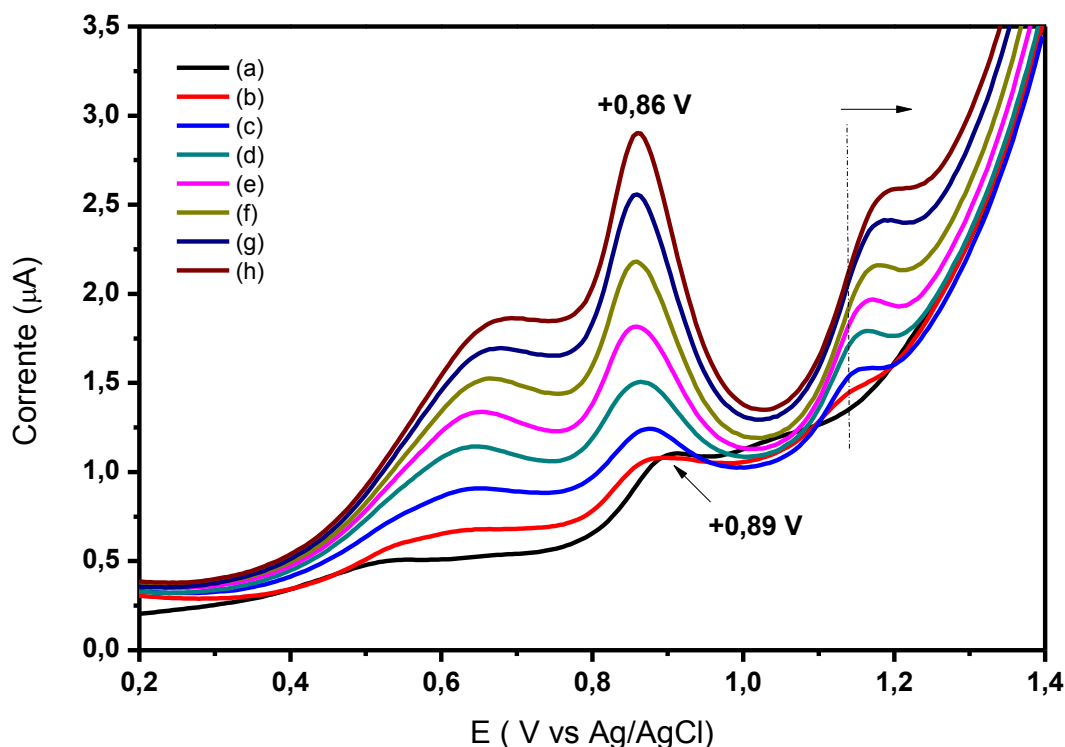


Figura 32: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,00$, eletrodo de carbono vítreo (a) complexo Ru-2 na concentração de $50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração para o complexo foi fixada em $50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do nanocristal de CdTe-MPA em (b) 0,065, (c) 0,13, (d) 0,20, (e) 0,26, (f) 0,33, (g) 0,39, (h) 0,46, conforme mostrado na Tabela 02 – composição 03.

Na Figura 33 é mostrado o efeito do nanocristal CdTe-CYS na interação com o complexo Ru-2. Também é observado que o pico de oxidação do complexo é deslocado para menores valores de potenciais de oxidação, ($\Delta E = 50 \text{ mV}$); como também há o deslocamento para maiores valores de potenciais de oxidação do passivante do nanocristal. Neste caso, o nanocristal CdTe-CYS promove um maior deslocamento do pico de oxidação do complexo Ru-2, quando comparado com o nanocristal CdTe-MPA (Figura 32).

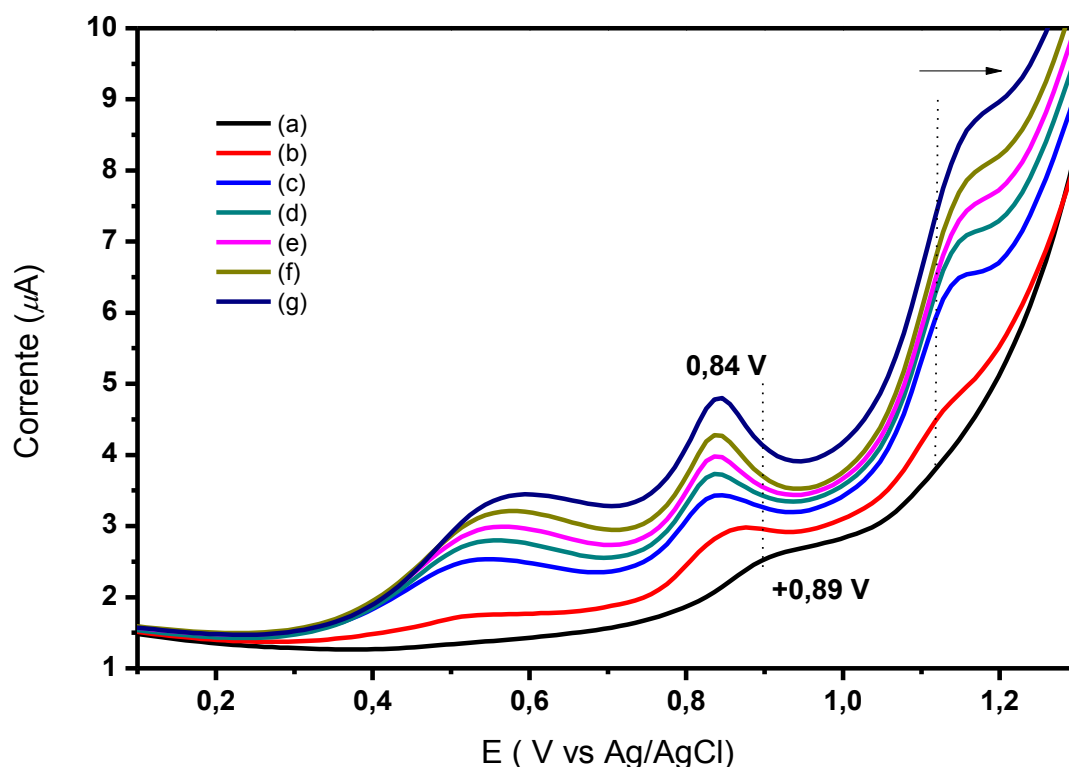


Figura 33: Voltamograma de pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em $\text{pH} = 8,0$, eletrodo de carbono vítreo (a) complexo Ru-2 na concentração de $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do complexo Ru-2 foi fixada em $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração nanocristal de CdTe-CYS em: (b) 0,024 (c) 0,047 (d) 0,071 (e) 0,094 (f) 0,12 (g) 0,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$, como mostrado na Tabela 3 – composição 04.

Ao se manter fixa a concentração dos nanocristais de CdTe-CYS e variando a concentração do complexo Ru-2 (Figura 34), é possível perceber um comportamento em que o deslocamento do potencial de oxidação do Ru(II)/(III) para menores valores é mais sutil do que na situação anterior (Figura 33).

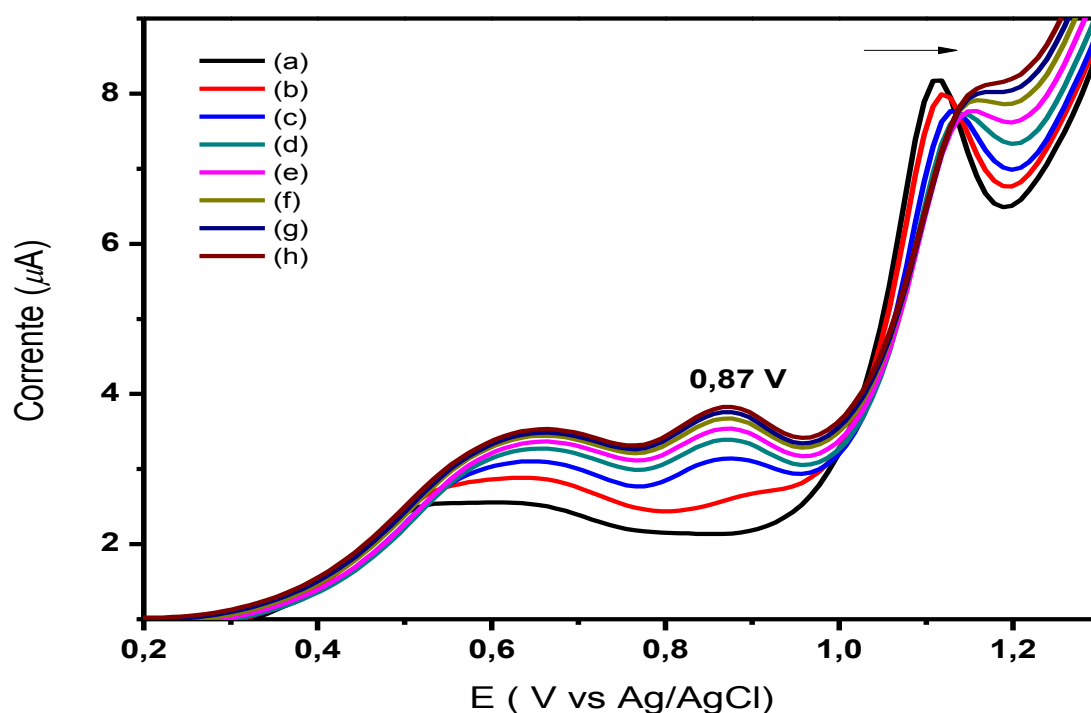


Figura 34: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em pH 8,0, eletrodo de carbono vítreo **(a)** nanocristal de CdTe-CYS na concentração de $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do nanocristal foi fixada em $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do complexo Ru-2 em: **(b)** 0,11 **(c)** 0,22 **(d)** 0,33 **(e)** 0,44 **(f)** 0,61 **(g)** 0,77 e **(h)** 0,94 $\mu\text{mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 3 – composição 05.

A Figura 35 mostra o estudo da interação entre os nanocristais de CdTe-CYS variando a concentração do complexo Ru-1. Neste caso, foi possível observar o deslocamento para maiores potenciais de oxidação para o passivante MPA e a diminuição da intensidade de corrente, no entanto não foi possível observar o efeito na oxidação do complexo (+1,08 V), visto que a região do potencial está sendo sobreposta pela oxidação do nanocristal, e também a concentração do complexo é baixa para observar este efeito.

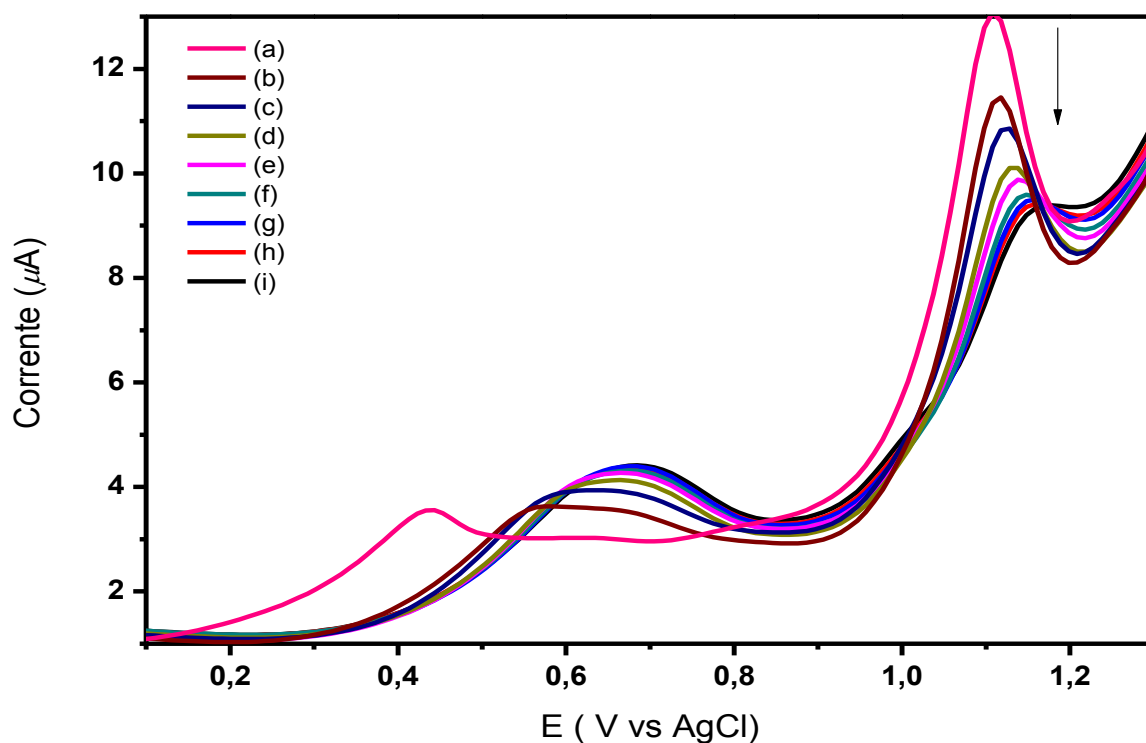


Figura 35: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em pH 8,0, eletrodo de carbono vítreo **(a)** nanocristal de CdTe-CYS na concentração de $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do nanocristal foi fixada em $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração do complexo Ru-1 em **(b)** 0,2 **(c)** 0,4 **(d)** 0,6 **(e)** 0,8 **(f)** 1,0 **(g)** 1,3 **(h)** 1,7 **(i)** $2,1 \mu\text{mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 3 – composição 06.

Na Figura 36, a concentração do complexo Ru-1 é mantida fixa e a concentração do CdTe-CYS é variada, sendo possível observar o processo redox Ru(II)/(III) . Comportamento similar foi observado ao estudar o sistema com o nanocristal CdTe-MPA interagindo com o mesmo complexo (Ru- 1) - Figura 30. Quando utilizado o CdTe-CYS o processo redox do complexo é observado em concentrações maiores, com deslocamento de 60 mV , entretanto com o nanocristal CdTe-MPA este processo é facilitado desde menores concentrações do nanocristal.

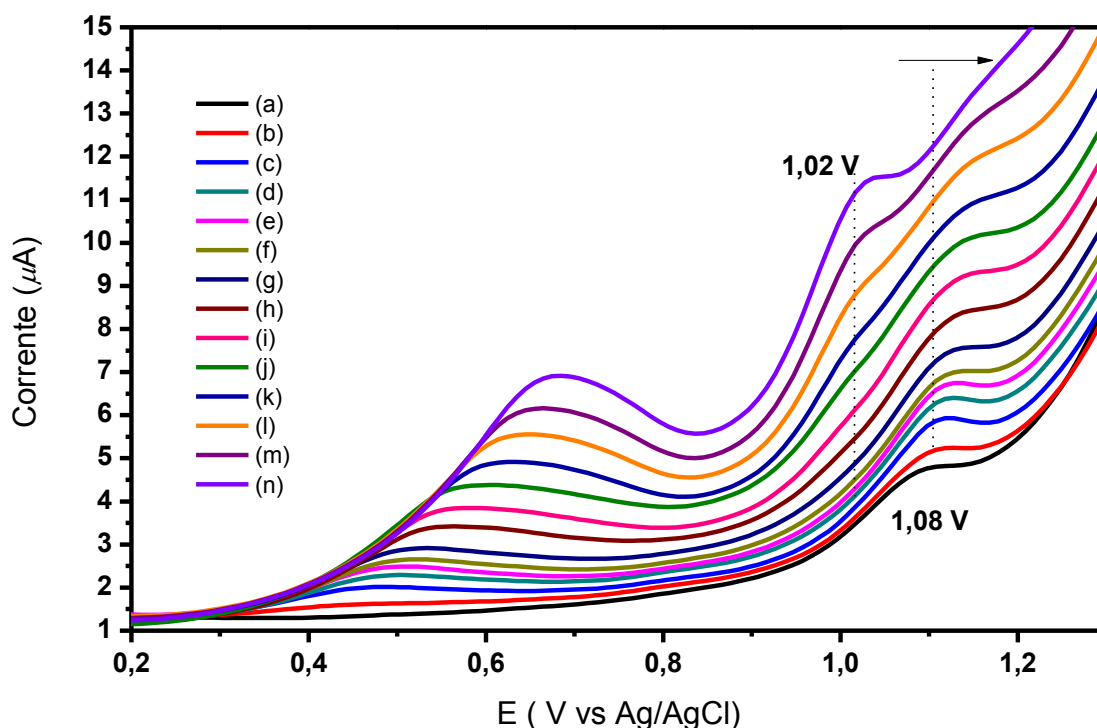
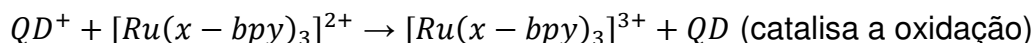


Figura 36: Pulso diferencial anódico, a 50 mV s^{-1} , em pH 8,0, eletrodo de carbono vítreo **(a)** complexo Ru-1 na concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$; A concentração do complexo Ru-1 foi fixada em $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ e variou a concentração nanocristal de CdTe-CYS em **(b)** 0,024 **(c)** 0,047 **(d)** 0,071 **(e)** 0,094 **(f)** 0,12 **(g)** 0,14 **(h)** 0,19 **(i)** 0,24 **(j)** 0,28 **(k)** 0,38 **(l)** 0,47 **(m)** 0,56 e **(n)** 0,66, conforme mostrado na Tabela 03 – composição 07.

A análise dos voltamogramas obtidos em solução contendo os nanocristais de CdTe e os complexos de rutênio, apresentam evidências da ocorrência de processo catalítico na oxidação dos complexos polipiridínicos de rutênio. Um possível mecanismo está apresentado a seguir:



O deslocamento para menores valores de potenciais de oxidação dos complexos, como também o deslocamento para maiores potenciais de oxidação atribuído aos passivantes, sugerem que os nanocristais de CdTe atuaram como eletrocatalisadores na oxidação dos complexos de rutênio. Estes resultados estão de acordo com o trabalho publicado por Dong et. al. [75].

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

As tris(bipiridinas) de rutênio, $[\text{Ru}(\text{X-bpy})_3](\text{PF}_6)$, $\text{X} = \text{H}$ e CH_3 , foram obtidas por rota hidrotermal e caracterizadas por absorção no UV-Visível, Emissão, Espectroscopia de Infravermelho, Voltametria Cíclica e RMN ^1H e ^{13}C , indicando a formação dos complexos propostos.

A síntese dos *quantum dots* de Telureto de Cádmio (CdTe) passivados com o estabilizante orgânico MPA (ácido mercaptopropiônico), e com a mistura de estabilizantes MPA e CYS (*L* – Cisteína) foi realizada em solução aquosa, por rota hidrotermal, e os parâmetros de síntese, como pH e relação Cd/Te/estabilizantes fixados conforme a literatura.

Os complexos foram utilizados no estudo da interação com a superfície dos *quantum dots* e avaliados pelo método de Job e por técnicas voltamétricas.

O método de Job foi realizado em solução contendo os nanocristais de CdTe-MPA e o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ para relacionar a posição da banda de absorção (ombro) com a fração molar, mostrando que o maior deslocamento ocorreu para a fração molar 0,5; sugerindo um predomínio de espécies conjugada na estequiometria 1:1.

Utilizando as técnicas eletroquímicas para o estudo das interações dos nanocristais de CdTe e os complexos polipiridínicos de rutênio foi observado evidências que os nanocristais atuaram como eletrocatalisadores na oxidação dos complexos de rutênio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAO, G; *Nanostructures & Nanomaterials*. 2004.
- [2] PEREIRA, M. G. C.; LEITE, E. S.; PEREIRA G. A. L.; FONTES, A.; SANTOS, B. S.; “Capítulo 4 - Quantum Dots,” *Nanocolloids*, Elsevier Inc., 2016, pp. 131–158.
- [3] WEAKNESS, G.; PRESTON, D. C.; SHAPIRO, B. E.; BROOKE, M. H.; “Chapter 28 - Colloidal Quantum Dots (QDs) in Optoelectronic Devices – Solar Cells, Photodetectors, Light-emitting Diodes,” pp. 811–820.
- [4] SANTOS, B. S.; FONTES, A.; Chapter 26 Semiconductor Quantum Dots for Biological Applications - Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics, pp. 773-793.”
- [5] GREEN, M.; “The nature of quantum dot capping ligands,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 28, 2010, pp. 5797–5809.
- [6] AMELIA, M.; FONT, M.; CREDI, A.; “Luminescence quenching in self-assembled adducts of $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ complexes and CdTe nanocrystals,” *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 45, 2011, pp. 12083–12088.
- [7] XU, Z.; YU, J.; LIU, G.; “Fabrication of carbon quantum dots and their application for efficient detecting $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in the solution,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 181, 2013, pp. 209–214.
- [8] MEDINTZ, I. L.; PONS, T.; TRAMMELL, S. A.; GRIMES, A. F.; ENGLISH, D. S.; BLANCO-CANOSA, J. B.; DAWSON, P. E.; MATTOUSSI, H.; “Interactions between redox complexes and semiconductor quantum dots coupled via a peptide bridge,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 49, 2008, pp. 16745–16756.
- [9] KHUDAISH, E. A.; AL-AJMI, K. Y.; AL-HARTHI, S. H.; “A solid-state sensor based on ruthenium (II) complex immobilized on polytyramine film for the simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid,” *Thin Solid Films*, vol. 564, 2014, pp. 390–396.
- [10] SHAHDOST-FARD, F.; ROUSHANI, M.; “An impedimetric aptasensor based on water soluble cadmium telluride (CdTe) quantum dots (QDs) for detection of ibuprofen,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 763, 2016, pp. 18–24.

- [11] ROUSHANI, M.; SHAMSIPUR, M.; RAJABI, H. R.; "Highly selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using thioglycolic acid capped CdTe quantum dots modified electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 712, 2014, pp. 19–24.
- [12] SANTOS, J. C.; MATOS, C. R. S.; Matos, PEREIRA, G. B. S.; SANTANA, T. B. S.; SOUZA, H. O.; COSTA, L. P.; SUSSUCHI, E. M.; SOUZA, A. M. G. P.; GIMENEZ, F. Gimenez, "Stable CdTe nanocrystals grown in situ in thiol-modified MCM-41 mesoporous silica: Control synthesis and electrochemical detection of Cu^{2+} ," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 221, 2016, pp. 48–57.
- [13] NDANGILI, P. M.; AROTIBA, O. A.; BAKER, P. G. L.; IWUOHA, E. I.; "A potential masking approach in the detection of dopamine on 3-mercaptopropionic acid capped ZnSe quantum dots modified gold electrode in the presence of interferences," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 643, no. 1–2, 2010, pp. 77–81.
- [14] VALE, B. R. C.; VIEIRA, K. O.; SOUSA, J. C. L.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A.; "Efeito da Estrutura Molecular de Ligantes de Superfície em Pontos Quânticos de CdTe Dispersos em Água," *Quim. Nova*, vol. 38, no. 1, 2015, pp. 22–29.
- [15] VIOL, L. C. S.; SILVA, F. O.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A.; SHIAVON, M. A.; "Precipitação Seletiva de Tamanhos em Nanopartículas Semicondutoras Coloidais de CdTe e CdSe: Um estudo por espectroscopia UV-VIS," *Quim. Nov.*, vol. 34, no. 4, 2011, pp. 595–600.
- [16] SILVA, F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A.; SCHIAVON, M. A.; "O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais," *Quim. Nova*, vol. 33, no. 9, 2010, pp. 1933–1939 [17] E. Arthur and A. Lucky, "Synthesis and Characterization of Cds and Cdse Quantum Dots by UV-VIS Spectroscopy," *J. Emerg. Trends Eng. Appl. Sci.*, vol. 4, no. 2, 2013, pp. 273–280.
- [18] RAO, A. K.; MULLER, C. N. R.; CHEETHAM, A; *The Chemistry of Nanomaterials*. 2004.
- [19] WU, H.; HU, L.; "Chapter 11: Physical approaches to tuning luminescence process of colloidal quantum dots and applications in optoelectronic devices" -

- Modeling, Characterization and Production of Nanomaterials*, no. 2006. 2015, pp. 290-321.
- [20] CHANDER, S.; DHAKA, M. S.; "Impact of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications," *Phys. e Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 80, 2016, pp. 62–68.
- [21] CHANDER, S.; DHAKA, M. S.; "Optimization of physical properties of vacuum evaporated CdTe thin films with the application of thermal treatment for solar cells," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, 2015, pp. 708–712.
- [22] LIN, C. J.; TIEDL, T.; SPERLING, R. A.; FERNANDEZ-ARGUELLES, M. T.; COSTA-FERNANDES, J. M.; PEREIRO, R.; SANZ-MEDEL, A.; CHANG, W. H.; PARAK, W. J.; "Bioanalytics and biolabeling with semiconductor nanoparticles (quantum dots)," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 14, 2007, p. 1343 - 1346.
- [23] SAADAT, M.; DAN, L.; WEN-YUE, G.; JIAN-PING, L.; LI-MING, Q.; MUHAMMAD, S.; GUO-BOA, X.; "Aqueous Synthesis of Tunable Highly Photoluminescent CdTe Quantum Dots Using Rongalite and Bioimaging Application," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 43, no. 12, 2015, pp. 101–107. [24] W. R. Algar, M. H. Stewart, A. M. Scott, W. J. Moon, and I. L. Medintz, "Quantum dots as platforms for charge transfer-based biosensing: challenges and opportunities," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 45, 2014, pp. 7816–7827.
- [25] FRASCO, M. F.; CHANIOTAKIS, N.; "Semiconductor quantum dots in chemical sensors and biosensors," *Sensors*, vol. 9, no. 9, 2009, pp. 7266–7286.
- [26] PARAK, W. J.; MANNA, L.; SIMMEL, F. C.; GERION, D.; ALIVISATOS, P.; "Chapter 2 : Quantum Dots," *Nanoparticles: From Theory to Application*, 2004, pp. 4–49.
- [27] KOOLE, R; GROENEVELD, E.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A.; DONEGA, C. M.; "Chapter 2: Size Effects on Semiconductor Nanoparticles," *Nanoparticles*, 2014, pp. 13–52.
- [28] OUENDADJI, S.; GHEMID, S.; MERADJU, H.; HASSAN, F. E. H.; "Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 4, 2011, pp. 1460–1466.

- [29] ROGACH, A. L.; *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. 2008.
- [30] BRUS, L. E.; "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, 1984, p. 4403 - 4409.
- [31] DONEGA, C. M.; "Chapter 1: The Nanoscience Paradigm: 'Size Matters!,'" in *Nanoparticles*, 2014, pp. 1–12.
- [32] AMELIA, M.; LINCHEMEAU, C.; SILVI, S.; CREDI, A.; "Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 17, 2012, pp. 5728–5743.
- [33] ALIVISATOS, A. P.; "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 95, 1996, pp. 13226–13239.
- [34] DONEGA, C. M.; "Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 3, 2011, pp. 1512–1546.
- [35] BEARD, M. C.; LUTHER, J. M.; NOZIK, A. J.; "Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, 2010, pp. 6873–6890.
- [36] CHANIOTAKIS, N.; BUICULESCU, R.; "Chapter 11: Semiconductor quantum dots in chemical sensors and biosensors.," in *Nanosensors for Chemical and Biological Applications*, Woodhead Publishing Limited, 2014, pp. 267–294.
- [37] ROGACH, A. L.; FRANZL, T.; KLAR, T. A.; FELDMANN, J.; GAPONIK, N.; LESNYAK, V.; SHAVEL, A.; EYCHMU, Y.; RAKOVICH, P.; DONEGAN, J. F.; "Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art," 2007, pp. 14628–14637.
- [38] RAKOVICH, Y.; DONEGAN, J.; *Cadmium Telluride Quantum Dots: Advances and Applications*. 2013.
- [39] POZNYAK, S. K.; OSIPOVICH, N. P.; SHAVEL, A.; DMITRI, V.; GAO, M.; EYCHMILLER, A.; GAPONIK, N.; TALAPIN, D. V.; "Size-Dependent Electrochemical Behavior of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, 2005, pp. 1094–1100.

- [40] ROSETTI, R.; BRUS, L.; "Electron-Hole Recombination Emission as a Probe of Surface Chemistry in Aqueous CdS Colloids," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 11, 1982, pp. 4470–4472.
- [41] ALGAR, W. R.; TAVARES, A. J.; KRULL, U. J.; "Beyond labels: A review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction," *Anal. Chim. Acta*, vol. 673, no. 1, 2010, pp. 1–25.
- [42] COLVIN, V. L.; GOLDSTEIN, A. N.; ALIVISATOS, P.; "Semiconductor Nanocrystals Covalently Bound to Metal Surfaces with Self-Assembled Monolayers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 19, pp. 5221–5230, 1992.
- [43] SILVA, F. O.; CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, R.; MACEDO, W.; BALZUWEIT, K.; REISS, P.; SCHIAVON, M.; "Effect of surface ligands on the optical properties of aqueous soluble CdTe quantum dots," *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, pp. 1–10, 2012.
- [44] CHEN, W.; CAO, W.; HAO, J.; WANG, K.; "Synthesis of high-quality and efficient quantum dots with inorganic surface passivation in a modified phosphine-free method," *Mater. Lett.*, vol. 139, 2015, pp. 98–100.
- [45] TIAN, Z. H.; XU, J. H.; WANG, Y. J.; LUO, G. S.; "Microfluidic synthesis of monodispersed CdSe quantum dots nanocrystals by using mixed fatty amines as ligands," *Chem. Eng. J.*, vol. 285, 2016, pp. 20–26.
- [46] MORRIS, T.; ZUBKOV, T.; "Steric effects of carboxylic capping ligands on the growth of the CdSe quantum dots," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 443, 2014, pp. 439–449.
- [47] WUISTER, S. F.; DONEGA, C. M.; MEIJERINK, A.; "Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of CdTe and CdSe quantum dots," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 45, 2004, pp. 17393–17397.
- [48] ROGACH, A. L.; FRANZL, T.; KLAR, T. A.; FELDMANN, J.; GAPONIK, N.; LESNYAK, V.; SHAVEL, A.; EYCHMULLER, A.; RAKOVICH, Y. P.; DONEGAN, J. F.; "Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, 2007, pp. 14628–14637.

- [49] LIU, S.; ZHANG, X.; YU, Y.; ZOU, G.; "Bandgap engineered and high monochromatic electrochemiluminescence from dual-stabilizers-capped CdSe nanocrystals with practical application potential," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 55, 2014, pp. 203–208.
- [50] PATEL, J. D.; MIGHRI, F.; AJJI, A.; "A facile route towards the preparation of ZnSe nanocrystals," *Mater. Lett.*, vol. 131, 2014, pp. 366–369.
- [51] XUE, S. L.; WU, S. X.; ZENG, Q. Z.; XIE, P.; GAN, K. X.; WEI, J.; BU, S. Y.; YE, X. N.; XIE, L.; ZOU, R. J.; ZHANG, C. M.; ZHU, P. F.; "Synthesis, field emission properties and optical properties of ZnSe nanoflowers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 365, 2016, pp. 69–75.
- [52] MURRAY, M. G.; NORRIS, C. B.; BAWENDI, D. J.; "Synthesis and Characterization of Neraly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 4, 1993, pp. 8706–8715.
- [53] RESCH, A.; WELLER, U.; HENGLEIN, H.; "Photochemistry and Radiation Chemistry of Colloidal Semiconductors. 33. Chemical Changes and Fluorescence in CdTe and ZnTe," *Langmuir*, vol. 5, 1989, pp. 1015–1020.
- [54] ROGACH, A. L.; KATSIKAS, L.; KORNOWSKI, A.; DANGSHENG, S.; EYCHMULLER, A.; WELLER, H.; "Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals," *Ber. Bunsen Phys. Chem.*, vol. 100, no. 11, 1996, pp. 1772 – 1778.
- [55] TALAPIN, D. V.; HAUBOLD, S.; ROGACH, A. L.; KORNOWSKI, A.; HAASE, M.; WELLER, H.; "A Novel Organometallic Synthesis of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, 2001, pp. 2260–2263.
- [56] GAPONIK, N.; TALAPIN, D. V.; ROGACH, A. L.; HOPPE, K.; SHEVCHENKO, E. V.; KORNOWSKI, A.; EYCHMULLER, A.; WELLER, H.; "Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 29, 2002, pp. 7177–7185.
- [57] YANG, F.; YANG, P.; CAO, Y.; "Hydrothermal synthesis of high-quality thiol-stabilized CdTe(x)Se(1-x) alloyed quantum dots," *J. Fluoresc.*, vol. 23, no. 6, 2013, pp. 1247–54.

- [58] ZHANG, H.; WANG, L.; XIONG, H.; HU, L.; YANG, B.; LI, W.; "Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 20, 2003, pp. 1712–1715.
- [59] GUO, J.; YANG, W.; WANG, C.; "Systematic study of the photoluminescence dependence of thiol-capped CdTe nanocrystals on the reaction conditions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 37, 2005, pp. 17467–17473.
- [60] MATOS, C. R. S.; "Síntese e caracterização de nanopartículas de semicondutores metálicos do tipo II-VI," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2012.
- [61] FRANCESCHETTI, A.; ZUNGER, A.; "Pseudopotential calculations of electron and hole addition spectra of InAs, InP, and Si quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, 2000, pp. 2614–2623.
- [62] INAMDAR, S. N.; INGOLE, P. P.; HARAM, S. K.; "Determination of band structure parameters and the quasi-particle gap of CdSe quantum dots by cyclic voltammetry," *Chemphyschem*, vol. 9, no. 17, 2008, pp. 2574–2579.
- [63] KUÇUR, E.; BUCKING, W.; GIERNOTH, R.; NANN, T.; "Determination of defect states in semiconductor nanocrystals by cyclic voltammetry," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 43, 2005, pp. 20355–20360.
- [64] HARAM, S. K.; QUINN, B. M.; BARD, A. J.; "Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, 2001, pp. 8860–8861.
- [65] KIM, S. H.; HAN, W. K.; LEE, J.H.; "Electrochemical characterization of CdSe and CdTe thin films using cyclic voltammetry," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 3, 2010, 2010, pp. 481–483.
- [66] SYKORA, M.; PETRUSKA, M. A.; ACEVEDO-ALSTRUM, J.; BEZEL, I.; MEYER, T. J.; KLIMOV, V. I.; "Photoinduced charge transfer between CdSe nanocrystal quantum dots and Ru-polypyridine complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 31, 2006, pp. 9984–9985.
- [67] AVELLINI, T.; LINCHENEAU, C.; VERA, F.; SILVI, S.; CREDI, A.; "Hybrids of semiconductor quantum dot and molecular species for photoinduced functions,"

Coord. Chem. Rev., vol. 263–264, no. 1, 2014, pp. 151–160.

- [68] DOROKHIN, D.; TOMCZAK, N.; REINHOUDT, D. N.; VELDEERS, A. H. VANCSO, G. J.; “Ferrocene-coated CdSe/ZnS quantum dots as electroactive nanoparticles hybrids,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 28, 2010, pp. 1-6.
- [69] KHENE, S.; MOENO, S.; NYOKONG, T.; “Voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy of gold electrodes modified with CdTe quantum dots and their conjugates with nickel tetraamino phthalocyanine,” *Polyhedron*, vol. 30, no. 12, 2011, pp. 2162–2170.
- [70] KHENE, S.; NYOKONG, T.; “Redox activity of CdTe quantum dots linked to nickel tetraaminophthalocyanine: Effects of adsorption versus electrodeposition on the catalytic oxidation of chlorophenols,” *Microchem. J.*, vol. 99, no. 2, 2011, pp. 478–485.
- [71] KOPOSOV, A. Y.; SZYMANSKI, P.; CARDOLACCIA, T.; MEYER, T. J.; KLIMOV, V. I.; SYKORA, M.; “Electronic Properties and Structure of Assemblies of CdSe Nanocrystal Quantum Dots and Ru-Polypyridine Complexes Probed by Steady State and Time-Resolved Photoluminescence,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 16, 2011, pp. 3159–3168.
- [72] GAO, D.; SHENG, Z.; HAN, H.; “A novel method for the analysis of calf thymus DNA based on CdTe quantum dots-Ru (bpy)₃²⁺ photoinduced electron transfer system,” *Microchim Acta*, vol. 168, 2010, pp. 341–345.
- [73] CAO, Y.; SHI, S.; WANG, L.; YAO, J.; YAO, T.; “Ultrasensitive fluorescence detection of heparin based on quantum dots and a functional ruthenium polypyridyl complex,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 55, 2014, pp. 174–179.
- [74] SUN, W.; YAO, T.; SHI, S.; “A molecular light switch Ru complex and quantum dots for the label-free, aptamer-based detection of thrombin,” *Analyst*, vol. 137, no. 7, 2012, pp. 4960-4962.
- [75] DONG, Y.; GAO, T.; ZHOU, Y.; JIANG, L.; ZHU, J.; “Anodic Electrogenated Chemiluminescence of Ru (bpy)₃²⁺ with CdSe Quantum Dots as Coreactant and Its Application in Quantitative Detection of DNA,” *Nat. Publ. Gr.*, 2015, pp. 2–11.
- [76] XU, Z.; YU, J.; LIU, G.; “Fabrication of carbon quantum dots and their application

- p>for efficient detecting Ru(bpy)
- ₃
- ²⁺
- in the solution,”
- Sensors Actuators B Chem.*
- , vol. 181, 2013, pp. 209–214.
- [77] “http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913/ acessado em março de 2016.” .
- [78] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; *Inorganic Chemistry*, 5^a ed., 2010, Oxford University Press.
- [79] ZHANG, S.; DING, Y.; WEI, H.; “Ruthenium Polypyridine Complexes Combined with Oligonucleotides for Bioanalysis: A Review,” *Molecules*, vol. 19, 2014, pp. 11933–11987.
- [80] MARI, C.; RUBBIANI, R.; GASSER, G.; “Biological evaluation of nitrile containing Ru (II) polypyridyl complexes as potential photodynamic therapy agents,” *Inorganica Chim. Acta*, 2015, pp. 1–6.
- [81] W, L.; HAN, B.J.; YAO, J. H.; JIANG, G. B.; LIN, G. J.; XIE, Y. Y.; HUANG, H. L.; LIU, Y. J.; “Anticancer activity studies of a ruthenium(II) polypyridyl complex against human hepatocellular (BEL-7402) cells,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 150, 2015, pp. 127–134.
- [82] GILL, M. R.; THOMAS, J. A.; “Ruthenium(II) polypyridyl complexes and DNA—from structural probes to cellular imaging and therapeutics,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 8, 2012, pp. 3179-3192.
- [83] KALYANASUNDARAM, K.; “Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridil)ruthenium(II) and its analogues,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 46, 1982, pp. 159–244.
- [84] JURIS, V.; BALZANI, A.; BARIGELLETTI, V.; CAMPAGNA, F.; BELSER, S.; ZELEWSKY, P.; “Ru(II) polypyridine complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 84, 1988, pp. 85–277.
- [85] BALZANI, S.; CAMPAGNA, V.; “Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Overview and General Concepts,” in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, vol. 281, 2007, pp. 1–36.
- [86] JURIS, A.; BALZANI, A.; BARIGELLETTI, V.; CAMPAGNA, F.; BELSER, S.;

- VON ZELEWSKY, P.; "Ru(II) Polypyridine complexes: Photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 84, 1988, pp. 85–277.
- [87] CROSBY, G. A.; PERKINS, W. G.; KLASSEN, D. M.; "Luminescence from Transition-Metal Complexes: Tris(2,2'-bipyridine)- and Tris(1,10-phenanthroline)Ruthenium(II)," *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 5, 1965, pp. 1498–1503.
- [88] GAFNEY, H.; ADAMSON, A.; "Excited state $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ as an electron-transfer reductant," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, no. 23, 1972, pp. 8238–8239.
- [89] CREUTZ, N.; SUTIN, C.; "Reaction of tris(bipyridine)ruthenium (III) with hydroxide and its application in a solar energy storage system," *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, vol. 72, no. 8, 1975, pp. 2858–2862.
- [90] BALZANI, V.; JURIS, A.; "Photochemistry and photophysics of Ru(II) polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 211, no. 1, 2001, pp. 97–115.
- [91] BALZANI, V.; BERGAMINI, G.; MARCHIONI, F.; CERONI, P.; "Ru(II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, no. 11–12, 2006, pp. 1254–1266.
- [92] RUIZ-PALOMERO, C.; SORIANO, M. L.; VALCARCEL, M.; "Gels based on nanocellulose with photosensitive ruthenium bipyridine moieties as sensors for silver nanoparticles in real samples," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 229, 2016, pp. 31–37.
- [93] ACHADU, O. J.; UDDIN, I.; NYOKONG, T.; "Fluorescence behavior of nanoconjugates of graphene quantum dots and zinc phthalocyanines," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 317, 2016, pp. 12–25.
- [94] TOKEL, N. E.; BARD, A. J.; "Electrogenerated chemiluminescence. IX. Electrochemistry and emission from systems containing tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) dichloride," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, no. 8, 1972, pp. 2862–2863.
- [95] MCDEVITT, A. W.; ADDISON, M. R.; "Medium effects on the redox properties of

- tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium complexes," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 204, 1993, pp. 141–146.
- [96] GU, B.; ZHONG, H.; ZHANG, L. L.; CHENG, Z. P.; WANG, Y. Z.; LI, X. M.; XU, J. M.; YAO, C.; "Attapulgitite clay combined with tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(ii) for the enhancement of the electrogenerated chemiluminescence sensing," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 7, 2012, pp. 6202–6213.
- [97] VILLEMURE, G.; PINNAVAIA, T. J.; "Cyclic Voltammetry of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Cations Adsorbed in Electrodes Modified with Mesoporous Molecular Sieve Silicas," *Chem. Mater.*, vol. 11, 1999, pp. 789–794.
- [98] WANG, H. Y.; XU, G. B.; DONG, S. J.; "Electrochemistry and electrochemiluminescence of stable tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) monolayer assembled on benzene sulfonic acid modified glassy carbon electrode," *Talanta*, vol. 55, no. 1, 2001, pp. 61–67.
- [99] ZHANG, L.; LI, J.; XU, Y.; ZHAI, Y.; LI, Y.; WANG, E.; "Solid-state electrochemiluminescence sensor based on the Nafion/poly(sodium 4-styrene sulfonate) composite film," *Talanta*, vol. 79, no. 2, 2009, pp. 454–459.
- [100] ALVES, O. L.; "Técnicas de Síntese em Atmosfera Inerte," *Química Nova*, vol. 9, no. 4., 1986, pp. 276–281.
- [101] HILL, Z. D.; MACCARTHY, P.; "Novel approach to Job's method: An undergraduate experiment," *J. Chem. Educ.*, vol. 63, no. 2, 1986, p. 162.
- [102] ZANIO, K.; "Capítulo 2 - Física," in *Semiconductors and Semimetals*, 1978, pp. 53–114.
- [103] RAJH, T.; MICI, O. I.; NOZIK, A. J.; "Synthesis and Characterization of Surface-Modified Colloidal CdTe Quantum Dots," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 46, 1993, pp. 11999–12003.
- [104] WUISTER, S. F.; SWART, I.; VAN DRIEL, F.; HICKEY, S. G.; DONEGA, C.; "Highly luminescent water-soluble CdTe quantum dots," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 4, 2003, pp. 503–507.
- [105] WELLER, H.; "Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules," *Angew. Chemie Int. Ed. English*,

- vol. 32, no. 1, 1993, pp. 41–53.
- [106] WANG, Y.; HERRON, N.; “Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties,” *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, no. 2, pp. 525–532.
- [107] EL-SADEK, M. S.; NOORALDEN, A. Y.; BADU, M. S.; PALANISAMY, P. K.; “Influence of different stabilizers on the optical and nonlinear optical properties of CdTe nanoparticles,” *Opt. Commun.*, vol. 284, no. 12, 2011, pp. 2900–2904.
- [108] LI, X.; LU, Lu, LI, Q.; “Multilayered films incorporating CdTe quantum dots with tunable optical properties for antibacterial application,” *Thin Solid Films*, vol. 548, 2013, pp. 336–342.
- [109] SEBILLE, M. V.; VAN DER MAATEN, L. J. P.; XIE, L.; JAROLIMEK, K.; SANTBERGEN, R.; VAN SWAAIJ, R. A. C. M. M.; LEIFER, K.; ZEMAN, M.; “Nanocrystal size distribution analysis from transmission electron microscopy
- [110] PENG, Z. A.; PENG, X.; “Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor [6],” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 1, pp. 183–184, 2001.
- [111] CHEN, X.; LI, L.; LAI, Y.; YAN, J.; Lai, YAN, J.; TANG, Y.; WANG, X.;, “Microwave-assisted synthesis of glutathione-capped CdTe/CdSe near-infrared quantum dots for cell imaging,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, 2015, pp. 11500–11508.
- [112] YU, W. W.; QU, L. H.; GUO, W. Z.; PENG, X. G.;, “Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 14, 2003.
- [113] PEARSON, G.;, “Hard and Soft Acids and Bases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22, 1963, pp. 3533–3539.
- [114] KUCUR, E.; RIEGLER, J.; URBAN, G. A.; NANN, T.; “Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 4, 2003, p. 2333.
- [115] KUCUR, E.; RIEGLER, J.; URBAN, G. A.; NANN, T.; “Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 4, 2003, p. 2333.

- [116] PAVIA, D.; *Introduction To Spectroscopy*. 2001.
- [117] JOHNSON, C. R.; SHEPHERD, R. E.; "Metal-to-Ligand Charge-Transfer Spectra of Pentacyanoruthenate(II) Complexes," *Inorg. Chem*, vol. 22, no. 5, 1983, pp. 2439–2444.
- [118] PAZDERSKI, L.; PAWLAK, T.; SITKOWSKI, J.; KOZERSKI, L.; SZLYK, E.; "¹H NMR assignment corrections and ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR coordination shifts structural correlations in Fe(II), Ru(II) and Os(II) cationic complexes with 2,2-bipyridine and 1,10-phenanthroline," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 48, no. 6, 2010, pp. 450–457.
- [119] RUHLMANN, L.; COQUELARD-COSTA, R.; HAO, J.; JIANG, S.; HE, C.; SUN, L.; LAMPRE, I.; "Association of ruthenium complexes [Ru(bpy)₃]²⁺ or [Ru(bpy)₂(Mebpy-py)]²⁺ with Dawson polyanions α-[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ or α₂-[Fe^{III}(H₂O)P₂W₁₇O₆₁]⁷⁻," *Can. J. Chem.*, vol. 86, no. Scheme 1, 2008, pp. 1034–1043.
- [120] SANTIAGO, M. O.; "Síntese, Caracterização e Estudos Cinéticos da Isomerização de Compostos de Ru (II) contendo ligantes (X-bipy) (X = -H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, O=SMe, -Cl, -OMe)," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [121] PIPER, S.; CRYSTAL, C. I. P.; Tris, "2,2'-Bipyridine Complexes: I. Polarized Crystal Spectra of Tris(2,2'-bipyridine)copper(II), -nickel(II), -cobalt(II), -iron(II), and -ruthenium(II)," vol. 182, no. 16, 1965, pp. 864–878.
- [122] SOUZA, R.; SUSSUCHI, E. M.; GIOVANI, W. F.; "Synthesis, electrochemical, spectral, and antioxidant properties of complexes of flavonoids with metal ions," *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, vol. 33, no. 7, 2003, pp. 1125–1144.
- [123] KULJANIN, J.; JANKOVIC, I.; NEDELJKOVIC, J.; PRSTOJEVIC, D.; MARINKOVIC, V.; "Spectrophotometric determination of alendronate in pharmaceutical formulations via complex formation with Fe(III) ions," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 28, no. 6, 2002, pp. 1215–1220.
- [124] ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F. "Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo," *Quim. Nova*, vol. 23, no. 1, 2000, pp. 119–125.

- [125] MCCREERY, R. L.; “Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, 2008, pp. 2646–2687.